This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06639662 7

PLD
Permin

TRAITÉ DE CHIMIE PHYSIQUE.

LES PRINCIPES.

NEW YORK PUBLIC LIBRARY

32154 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55.

NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY

TRAITÉ DE CHIMIE PHYSIQUE.

LES PRINCIPES

PAR

JEAN PERRIN,

Chargé du Cours de Chimie physique à la Faculté des Sciences de Paris.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1903

(Tous droits réservés.)

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
734047
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R 1916 L

A

MA CHÈRE FEMME HENRIETTE.

JEAN PERRIN.

PRÉFACE.

J'ai rassemblé dans ce premier Livre les principes dont l'étude et la discussion me semblent former une introduction naturelle aux différentes sciences physiques. Déjà semblables par l'extrême généralité d'où ils tirent leur grande portée philosophique, ces principes ont encore ceci de commun que chacun d'eux peut être suggéré par la seule comparaison des faits connus, sans que jamais on ait besoin de se représenter le monde autrement qu'il ne nous apparaît. Avec tous on retrouve la même marche lente et sûre du particulier vers le général, la même défiance de tout mystère et de toute métaphysique, le même dédain de tout ce qui ne peut se réduire à *de la sensation effectivement réalisable*.

En opposition à cette méthode *inductive*, une méthode s'est développée qui consiste à imaginer *a priori* pour la matière une structure dont la perception directe échappe encore à nos sens imparfaits, et telle que sa connaissance permettrait de prévoir par voie *déductive* les propriétés sensibles de l'univers.

Si loin qu'on sache remonter dans l'histoire de la Science, on saisit aisément à l'œuvre chacune de ces deux méthodes, et c'est à tort qu'on présente parfois comme étant plus ancienne la méthode déductive, peut-être en désirant insinuer qu'elle est caduque et bientôt rejoindra dans un juste oubli les cosmogonies primitives. Ce qui ne peut être nié,

c'est qu'elle procure plus aisément à des esprits superficiels l'illusion d'une satisfaisante explication ; c'est aussi que, même parmi l'élite des chercheurs, au moins jusqu'à ces derniers temps, elle était généralement regardée comme étant en quelque manière la plus distinguée, et que l'on attachait de l'importance aux explications *du visible par l'invisible*, même quand elles ne conduisaient pas à la découverte de faits nouveaux.

L'origine de cette faveur persistante est manifestement dans l'obscure et profonde tendance qui nous fait rechercher, derrière les sensations qui la reflètent, cette réalité extérieure qu'affirme une indestructible croyance, et qui fait sans cesse renaître en nous le décevant espoir d'une hypothèse assez heureuse pour pénétrer cette réalité. Que cet espoir soit chimérique, cela n'est pas douteux : comment arriver à connaître ce qui, selon la forte expression d'Herbert Spencer, semble par nature *inconnaissable ?*

Aussi l'on s'explique bien que les prétentions injustifiées qui se devinaient aisément au travers des théories déductives aient choqué certains esprits lucides et particulièrement ceux qui surent les premiers comprendre, en approfondissant l'œuvre de Carnot ou de Gibbs, tout ce qu'on peut tirer de la seule méthode inductive.

Ainsi a pris naissance une énergique réaction contre les hypothèses moléculaires. Au dire d'une certaine école, ces hypothèses n'auraient plus qu'un intérêt historique, et la méthode inductive, « seule rationnelle », mériterait seule d'être employée désormais à l'édification de la Science.

Précisément parce que ce Livre est uniquement consacré à des applications de cette méthode, je ne crois pas bien utile de la défendre ici par avance, et je tiens au contraire à protester tout de suite contre un jugement qui condamnerait en bloc les théories moléculaires, au lieu de se borner à marquer la limite qu'elles ne pourront franchir. Il me semble, en effet, que les critiques faites à ces théories en

laissent subsister ce qu'elles ont vraiment d'essentiel, c'est-à-dire, ainsi que je l'ai rappelé d'abord, *la recherche d'une conception attribuant à la matière une structure telle que ses propriétés sensibles en puissent être aisément déduites.*

Je n'entends pas seulement par là que l'on peut, en suivant une marche parfaitement logique, se proposer d'imaginer certains *modèles,* mécaniques, électriques ou autres, assez simples pour être saisis dans leur ensemble par notre esprit, et pourtant semblables à l'univers en ceci que, tout au moins de façon grossière, leurs propriétés et celles de l'univers se correspondent comme se correspondraient des phrases écrites en deux langues différentes ([1]). Il y aurait déjà là un procédé régulier de découverte, sans que pourtant le modèle employé eût plus de réalité sensible que les équations par lesquelles nous exprimons des lois. Mais il me paraît qu'on a encore le droit d'attribuer aux molécules, atomes ou corpuscules, une réalité plus grande.

Et je ne retombe pas dans la métaphysique. Je ne cesse pas d'oublier que la sensation est la seule réalité. C'est la seule réalité, à la condition d'adjoindre aux sensations actuelles toutes les sensations *possibles.* Nul ne démentira ce dernier mot, s'il veut encore faire de la Science ; nul ne refusera d'accorder quelque réalité aux sensations qu'il peut éprouver en ouvrant les yeux ou en tournant la tête. Dès lors, les hypothèses moléculaires peuvent prendre une portée que la comparaison suivante indique suffisamment.

On aurait certainement pu, sans l'aide du microscope, arriver à penser que les maladies contagieuses étaient dues à la multiplication de très petits êtres vivants. On aurait pu, guidé par cette idée *a priori,* découvrir à peu près toute la technique pastorienne. On aurait fait ainsi de la Science dé-

---

([1]) Cf. H. Poincaré, *La Science et l'Hypothèse* (géométries non euclidiennes

ductive et guéri les maladies contagieuses, mais suivant une voie condamnée par les partisans de la seule méthode inductive, tout au moins jusqu'au jour où le microscope découvert eût prouvé que l'hypothèse des microbes exprimait bien des sensations possibles. Voilà donc l'exemple indiscutable d'une structure qui pouvait échapper à nos sens et dont la connaissance permet de prévoir certaines des propriétés qui leur sont directement accessibles.

Qui oserait, dès lors, sérieusement soutenir que le domaine des sensations possibles ne peut pas dépasser le domaine actuel? Et lorsque les atomistes attribuent à la matière d'apparence homogène une structure granuleuse, opèrent-ils d'une façon bien différente des microbiologistes que j'imaginais tout à l'heure, et doit-on se borner à dire dédaigneusement qu'ils font de la métaphysique?

Au surplus, et précisément au moment où l'on discutait l'intérêt et la légitimité de leur méthode, les atomistes ont su les prouver à nouveau par d'éclatantes découvertes dont la théorie *corpusculaire* a su faire un ensemble harmonieux. Il paraît donc raisonnable à tous égards de regarder le débat comme tranché par la conciliation de deux méthodes qui ne sont nullement incompatibles. Attachons-nous à classer les apparences et à prévoir le futur par tous les moyens qui nous sont accessibles. A se limiter à des réflexions d'un seul type on amoindrirait à coup sûr sa compréhension des choses : ce n'est pas seulement dans le monde moral que l'intolérance porte avec elle son châtiment.

*
* *

Cela dit, je désire m'expliquer en quelques mots sur la façon particulière dont j'ai conduit la rédaction de ce premier Volume.

J'aurais sans doute supposé connues plusieurs des propositions que j'ai discutées, si j'avais eu l'esprit seulement à

peu près satisfait par les démonstrations, les énoncés ou les définitions que des traditions opiniâtres imposent encore à l'enseignement. Or il serait déraisonnable de nier que souvent ces démonstrations sont illusoires, ces énoncés vides de sens et ces définitions inexistantes.

Cependant ce corps de doctrine subsiste encore, et nous nous rappelons tous l'avoir subi. Nous nous rappelons comment on nous enseignait tour à tour, par un ironique rapprochement de difficultés du même ordre, les démonstrations *élémentaires* de la Mécanique et les rêveries des métaphysiciens. Certes, nous ne comprenions pas, mais, peu confiants encore en la force de notre intelligence, nous acceptions volontiers d'unir, dans un même sentiment d'admiration quelque peu ahurie, avec les théorèmes relatifs à « la force », la preuve « ontologique » de l'existence de Dieu.

Mais je crains d'exagérer l'irrévérence et de faire croire qu'à mon avis il n'y a que verbiage et sophisme dans l'ordinaire exposition des fondements de la Mécanique. En réalité, je ne suis pas aussi radical et je pense qu'on peut sauvegarder quelque temps l'ordonnance générale du vieil édifice, à la condition d'accepter des remaniements nombreux et assez profonds.

J'ai indiqué par le détail, au cours de ce Livre, ceux de ces remaniements qui me paraissent nécessaires et je peux me borner ici à quelques observations générales.

Il faudrait tout d'abord qu'on n'oubliât pas que la Mécanique est d'origine expérimentale, et que ses propositions peuvent ne pas avoir une portée supérieure à celle des expériences ou des observations qui les ont suggérées. Et ceci n'est pas dit pour la forme, avec l'arrière-pensée qu'en fait ces propositions resteront toujours vérifiées. Bien au contraire, je suis de ceux qui inclinent à penser qu'on pourra s'écarter assez des conditions ordinaires pour atteindre un domaine où les lois de notre Mécanique actuelle seraient

fausses ou dépourvues de sens. C'est là une opinion encore peu répandue, mais qui déjà trouve une base solide en des expériences récentes auxquelles je veux faire une allusion rapide.

On sait que l'on démontre, sous certaines conditions rarement précisées, que l'énergie cinétique d'un mobile est proportionnelle au carré de sa vitesse. Il y a seulement deux ans, on aurait sûrement regardé cette proposition comme une des mieux établies de la Mécanique. Or, voici qu'elle est remise en question : l'étude approfondie de certains rayons cathodiques a donné de sérieuses raisons de penser que, pour des vitesses approchant de celle de la lumière, l'énergie cinétique devient beaucoup plus grande qu'il ne résulterait de la formule d'abord admise, au point qu'elle deviendrait infinie si la vitesse de la lumière était atteinte.

Pour des vitesses relativement petites, comme celles qui animent les astres, la formule primitive reste applicable avec une approximation très haute, mais enfin elle a perdu son rang de vérité rationnelle et absolue. On s'en consolera peut-être en considération de l'intérêt philosophique d'un résultat qui assigne une limite infranchissable à la vitesse qu'on peut communiquer à la matière.

Une autre réforme qui, chaque jour, devient plus urgente serait d'abandonner résolument certaines façons de parler qu'imposèrent jadis des croyances maintenant disparues, et qui trop souvent, en rendant le langage inintelligible, compliquent par des difficultés parasites les difficultés réellement inhérentes aux phénomènes.

En faut-il des exemples ? Alors je demanderai qu'on m'explique pourquoi, après avoir observé que, seul, le mouvement relatif a un sens expérimental, on s'exprime encore le plus souvent (je ne dis pas toujours) comme si l'on avait défini le mouvement absolu. Je demanderai pourquoi l'on s'obstine à parler de la chaleur, qui « ne peut passer d'elle-

même d'un corps froid à un corps chaud », comme on pourrait parler d'une pomme qui passe de main en main. Enfin je m'élèverai surtout contre l'inextricable confusion des énoncés où figurent les mots de *force* ou d'*énergie*.

Pour m'en tenir à cette dernière notion, et dussé-je bientôt être convaincu de grossière ignorance, j'avouerai l'étonnement où je fus plongé en constatant qu'aucun des livres à moi connus n'en donne une définition générale. C'est dire, du même coup, que je n'ai rien lu sur la conservation de l'énergie qui me parût suffisamment dépouillé de toute métaphysique. Ce n'est pas là une opinion qui me soit personnelle, et l'un des maîtres que j'aime et que j'admire le plus a pu railler, dans une critique spirituelle et pénétrante, les théologiques obscurités du culte de l'Énergie. Il m'a paru mauvais que la Science prît le caractère d'un enseignement religieux, et, peu respectueux de l'Idole voilée qu'adorent les énergétistes, j'ai cherché quelle réalité physique lui servait de support, sans me contenter de l'affirmation par trop vague que « quelque chose demeure constant ».

Après avoir critiqué ceux qui nous ont frayé la route, je n'ai pas l'illusion d'échapper moi-même à la critique et me tiendrais pour satisfait d'avoir fait un pas en avant sur cette route. S'il en était ainsi, j'en voudrais faire honneur à ce milieu de maîtres et d'amis avec lesquels j'ai pu vivre longtemps d'une vie laborieuse et gaie, propice aux rêves généreux et aux pensées nouvelles. Parmi tant de compagnons de travail, devenus pour moi des amis très chers, dont jamais l'appui ne m'a fait défaut, je suis heureux de remercier spécialement Paul Langevin, qui a longuement discuté avec moi les questions les plus importantes de l'Ouvrage et qui par sa critique affectueuse et clairvoyante a profondément agi sur ma rédaction.

Je me doute bien qu'il reste encore beaucoup à y reprendre; cependant je veux indiquer, en terminant, pour-

quoi je n'ai pas tenu compte de certaines objections qui viendront à l'esprit de plusieurs lecteurs.

D'abord, je tiens à dire que je n'ai pas la prétention d'avoir élucidé toutes les difficultés qui s'offraient à moi. Il en est sans doute que je n'ai pas vues; il en est même que j'ai vues et que je n'ai pas abordées. Par exemple, je n'ai rien dit de la mesure du temps, ni de la difficulté que l'on éprouve à fixer, par une convention rigoureuse et raisonnable, ce que c'est que « le même instant » en deux points différents de l'espace; je n'en ai rien dit, parce que je n'ai rien su en dire qui me parût nouveau, et parce que, d'autre part, les vérifications des lois qui impliquent la mesure des temps ne sont pas actuellement si précises que les conventions ordinaires ne leur suffisent pas, malgré le jeu qu'elles comportent.

Je suis moins sûr de désarmer ceux qui diront, comme on m'a dit :

« A supposer que vous ayez gagné un peu en préci-
» sion et en clarté, il n'est pas certain que vous ayez fait
» œuvre utile. Et même, à dépouiller de tout mystère les
» grandes idées directrices, est-il bien sûr que l'on ne risque
» pas de leur enlever ce qu'elles avaient précisément de sug-
» gestif et de fécond? »

Il est, en effet, hors de doute que parfois une théorie se trouve surtout féconde dans le temps même où, proche encore de son apparition, elle est obscure et donne prise à de graves objections. Puis le temps passe, on modifie la théorie, ou l'on répond aux objections, et l'on obtient une doctrine très claire, qui se trouve pourtant devenue à peu près stérile.

Je ne crois pas avoir affaibli l'argument en me chargeant de l'exposer. J'avoue qu'il m'a d'abord paru troublant, jusqu'à ce qu'enfin je l'aie trouvé décidément insoutenable.

Si l'on explore une caverne éclairée seulement par une torche fumeuse, est-ce la fumée de la torche ou sa flamme qui permet la marche en avant? Qui poserait sérieusement

cette question, même s'il arrivait qu'une lumière plus vive ne fît apercevoir aucun détail nouveau? De même, quand une théorie est encore incohérente et confuse, elle peut être déjà féconde, mais c'est à cause de la clarté qui déjà est en elle, et non pour ses obscurités.

Enfin, et comme j'ai désiré mettre de la précision dans les définitions et dans les énoncés, je ne doute pas que plusieurs ne me rangent dédaigneusement avec les « philosophes », grands abstracteurs de quintessences et rigoristes prétentieux. Il me reprocheront d'avoir fait une besogne inutile, nuisible même, en risquant de répandre le goût stérilisant de la critique et de faire perdre en vaines discussions un temps que l'on emploierait mieux dans un laboratoire.

A ceux-là je répondrai simplement que, malgré tout mon enthousiasme pour l'action, je pense qu'il vaut mieux comprendre avant d'agir. Je suis irréductiblement hostile à la méthode qui consiste à masquer les difficultés au lieu de les résoudre. Je sais bien qu'on met des œillères aux chevaux que la vue d'un fossé peut effrayer, mais précisément je ne veux pas d'œillères et n'écris que pour ceux qui ont même volonté.

A ce propos, me rappelant qu'on a quelquefois demandé quelle serait la valeur éducative d'une culture scientifique, je tiens à déclarer que je serai surtout heureux si quelques-uns de ceux qui lisent ce Livre deviennent par là plus incapables de se payer de mots.

Car il n'y a pas en nous deux êtres distincts, l'un intellectuel et l'autre moral, évoluant chacun pour son compte, et s'ignorant l'un l'autre. Celui qui a une fois reconnu clairement qu'une phrase peut, à l'analyse, se montrer vide de sens et sans fondement aucun, alors qu'elle sonnait bien et faisait grand effet tant que l'on restait dans le vague, celui-là, difficilement dupé par les mots, refusera peut-être de ployer sa conduite au gré de conventions cruelles ou absurdes, quand

même ces conventions auraient pour elles et l'autorité et la tradition. Et, s'il est amené à lutter contre ces fantômes, ennemis du bonheur humain, qu'Ibsen nous a montrés surgissant du passé comme une vapeur empoisonnée s'élève d'un sol empli de morts, peut-être saura-t-il connaître que leur puissance est tout entière dans l'abdication de notre raison, et qu'on peut les faire évanouir en les fixant d'un regard clair et courageux.

Si l'on songe que ces fantômes torturent parfois les meilleurs d'entre nous, sans que ces tortures stériles produisent ailleurs aucune joie, si l'on admet qu'il est véritablement fou d'ajouter d'inutiles souffrances aux inévitables douleurs, si l'on voit un bien précieux dans la sérénité que donne seule une conscience sûre d'elle-même, on comprendra l'importance des méthodes qui font le jugement plus droit et plns lucide, et l'on accordera qu'il est bon d'avoir pris l'habitude, en des questions relativement faciles, d'une grande précision dans le langage et dans la pensée.

Je serais très heureux, je le répète, si je pouvais, même de façon indirecte et pour une part infime, contribuer à former des hommes libres, dont l'originelle bonté ne fût pas étouffée par l'enfantin désir d'asservir la réalité vivante à un ordre prescrit une fois pour toutes, et dignes enfin de servir la déesse des temps nouveaux, la pure, l'éclatante Vérité.

JEAN PERRIN.

INTRODUCTION

SUR

L'OBJET DE LA CHIMIE PHYSIQUE.

Il est difficile de caractériser une Science en quelques lignes, de manière à en donner une idée suffisamment exacte à ceux qui n'ont pas déjà parcouru son domaine entier. On peut douter, d'ailleurs, de l'intérêt qu'aurait cette analyse dans le cas d'une Science déjà ancienne : on sait alors très bien quelles matières en forment l'objet, et l'on croit avoir le sentiment de son unité, au risque d'accepter parfois comme naturelles certaines associations qui ne sont qu'habituelles. Mais l'inutilité d'indications très générales est un peu moins certaine dans le cas d'une Science nouvelle : ces indications contribuent alors à orienter l'esprit dans la direction, cette fois inconnue, où il va s'engager; de plus, elles peuvent faciliter la critique d'une classification qui a réuni certains faits ou certaines théories en un assemblage peut-être factice, et non éprouvé par le temps.

Sans me faire trop illusion sur la portée possible d'une pareille tentative, je veux donc essayer de délimiter le domaine que prétend se réserver la Chimie physique. Pour cela, je dois rechercher tout d'abord ce qui fait l'unité logique de chacune des deux disciplines dont la nouvelle Science est dérivée, en accentuant surtout les caractères par lesquels ces disciplines diffèrent et peuvent se compléter l'une l'autre.

*
* *

Il n'est pas necessaire de feuilleter longtemps un Traite de Chimie pour s'apercevoir qu'une partie au moins du but poursuivi

consiste dans l'étude individuelle des différents *corps purs,* soit que ces corps puissent être réellement isolés (1), soit que l'on doive se contenter de deviner leurs propriétés au travers de celles d'un mélange dont on ne peut les séparer (2). Deux faits sont exposés côte à côte, si dissemblables qu'ils puissent être, lorsqu'ils sont relatifs à un même corps pur, et l'on voit succéder l'une à l'autre des monographies construites sur un plan invariable, exposant chacune la « préparation », les « propriétés » et l'« analyse » d'un corps pur déterminé.

Mais, de plus, on s'aperçoit vite qu'un effort considérable a été fait pour classer les différents corps purs, et qu'on ne se borne pas à les grouper autour des corps simples dont ils dérivent. Il faut bien, en effet, tant pour guider la recherche expérimentale que pour alléger l'exposition, se borner à décrire, parmi les innombrables « réactions » auxquelles peut se prêter un corps, celles que l'on jugera les plus saillantes. Or, sans prétendre fixer par un seul caractère quelles réactions paraîtront importantes, et lesquelles seront dédaignées, on peut affirmer que les chimistes s'intéressent toujours particulièrement à celles qui font apparaître des analogies entre les différents corps. Déjà, dans la Chimie inorganique, de tels rapprochements facilitent beaucoup la tâche de la mémoire, mais leur importance grandit énormément en Chimie organique, en même temps qu'on voit s'introduire les « formules de constitution », langage réellement admirable par lequel analogies et propriétés se trouvent exprimées d'une manière singulièrement heureuse et condensée.

Est-ce là tout? C'est peut-être tout ce qu'on verrait dans les Livres, mais la Chimie vivante, la Chimie des laboratoires nous apprendrait bientôt qu'un chimiste exercé, non content d'étudier les formes qui se présentent spontanément à l'observation, et guidé par un sentiment profond des analogies importantes, sait affirmer l'existence de corps qui n'ont jamais été réalisés et sait

(1) Tels l'oxygène ou l'eau.
(2) Tels l'ozone ou l'eau oxygénée.

prévoir, comme Le Verrier fit pour Neptune, de quelle manière on trouvera ces corps et quelles sont leurs propriétés probables.

Tels paraissent être les caractères essentiels de la Chimie, dont on peut dire qu'elle prévoit, prépare, analyse, caractérise et classe les corps purs.

Or il se trouve que ces corps purs ne peuvent être rangés par gradations insensibles en une série continue : la loi des proportions définies, la loi des nombres proportionnels n'ont de sens que parce qu'il y a discontinuité nécessaire entre un corps pur et un autre corps pur. On s'explique ainsi tout de suite comment l'analyse mathématique, où la notion de continuité joue un rôle essentiel, n'a pu s'introduire en Chimie. Seules, l'analyse combinatoire et une sorte de géométrie de position ont pu s'y faire une place d'ailleurs modeste, grâce à l'emploi des formules structurales.

De même, on comprend que, sans obéir cependant sur ce point à une nécessité aussi rigoureuse, les chimistes se soient trouvés peu disposés à prêter beaucoup d'attention à des appareils de mesure, spécialement construits en vue de grandeurs susceptibles de variations continues. Et, de fait, la balance et le thermomètre exceptés, les instruments de mesure ne leur sont pas d'un usage très fréquent. Leur ingéniosité semble s'être plutôt portée sur les moyens de manier ou de mettre en contact les différents corps sous forme solide, liquide ou gazeuse, et dans des conditions de température ou de pression aussi variées que possible. Ainsi s'est imposée la multiplicité de récipients ou de fourneaux qui donne l'aspect moyen d'un laboratoire de Chimie.

Enfin, la discontinuité est tellement dans l'esprit de la discipline chimique, qu'on a regardé jusqu'à présent comme relevant plus particulièrement du domaine de la Chimie les transformations de matière accompagnées d'un changement profond et permanent : c'étaient les *phénomènes chimiques*. Nous nous rappelons tous, par exemple, avoir entendu citer, comme type de ces phénomènes, la combustion du cuivre dans la vapeur de soufre, et à peu près dans les termes suivants : « Si l'on élève lentement la tempéra-
» ture d'un ballon contenant des copeaux de cuivre et de la fleur

» du soufre, on voit soudain, alors que la température extérieure » est encore bien inférieure à celle du rouge, les copeaux devenir » incandescents; cette incandescence disparaît bientôt d'elle-» même; et, si alors on laisse le ballon se refroidir lentement, » supprimant ainsi la cause qui a produit le phénomène, on ne re-» vient pas à l'état initial, mais on trouve dans le ballon une ma-» tière noire, très différente du soufre et du cuivre qui lui ont » donné naissance en disparaissant. Le phénomène est donc irré-» versible : c'est un phénomène chimique. »

Ainsi, tandis qu'on aurait dû, ce semble, désigner par cette expression toute transformation, réversible ou non, qui, dans un système matériel donné, fait grandir la masse de l'un des composants au détriment de celle des autres, on a longtemps réservé le nom de *phénomènes chimiques* aux seuls phénomènes irréversibles, afin de retrouver partout la discontinuité.

Pour la même raison, les chimistes ont généralement négligé d'étudier les mélanges homogènes, tels que les solutions, avec lesquels la considération de variations continues et réversibles se fût nécessairement introduite, et c'est en vain que Berthollet tenta de les intéresser à une étude qui semblait sans rapports avec leurs préoccupations ordinaires.

*
* *

Au contraire, en Physique, où interviennent constamment des grandeurs susceptibles de variations continues, la notion de continuité apparaît de suite comme fondamentale. On comprend alors immédiatement quel rôle y doivent jouer les mesures précises; le nombre et la complication des appareils qui permettent ces mesures devront se trouver hors de proportion avec ce qu'on rencontrait en Chimie; enfin, les fonctions continues s'introduiront forcément dans les théories et permettront d'utiliser toute la puissance de l'Analyse mathématique, au point que l'ensemble des lois régissant les grandeurs étudiées puisse être déduit rigoureusement d'un petit nombre de lois irréductibles.

En même temps que les fonctions continues, on verra s'imposer les notions d'équilibre et de réversibilité. « Si, par exemple, on » chauffe lentement une barre de fer, on la voit se dilater et deve- » nir incandescente. Chacun des états rencontrés pendant cette » transformation est, d'ailleurs, un état d'équilibre : si, en effet, » à un instant quelconque, on maintient la température fixe, la » barre conserve indéfiniment l'état qu'elle avait atteint; si, au » contraire, on abaisse lentement la température, la barre de fer » revient à l'état initial, en repassant, dans l'ordre inverse, par » tous les états d'abord observés. » Le phénomène est donc réversible : c'est un *phénomène physique*. Comme on le voit, on peut indifféremment dire que la transformation est réversible, ou qu'elle est formée par une suite continue d'états d'équilibre, et cela revient à dire que, dans les conditions données, l'état de la barre est seulement fonction de la température. Citons encore, comme exemple classique de tels phénomènes, la liquéfaction d'une vapeur pure à température constante : Imaginons la vapeur enfermée sous faible pression dans un corps de pompe fermé par un piston; si l'on appuie graduellement sur le piston, la pression grandit d'abord, puis, dès qu'elle a atteint une certaine valeur, reste fixe, alors pourtant que le piston continue à descendre; en même temps, une couche liquide se forme et grandit aux dépens de la vapeur, dont les propriétés restent fixes. Si, enfin, on retire lentement le piston, on observe, dans l'ordre inverse, la même série de phénomènes. Comme précédemment, il y a donc réversibilité ou suite continue d'équilibres, l'état de la vapeur à la température fixée étant fonction de la seule pression : c'est encore un *phénomène physique*.

Ajoutons enfin qu'une propriété mesurable, observée sur un corps, se retrouve en général dans un très grand nombre d'autres corps. Nous comprendrons ainsi que le physicien, l'attention fixée sur cette propriété, perde un peu de vue la matière où elle se manifeste et qui lui permet de l'étudier. — Si, par exemple, il veut étudier la propagation d'une onde au travers d'un milieu matériel, il lui suffira que l'élasticité de ce milieu satisfasse à certaines conditions très générales, réalisées pour un nombre immense de

corps. Comment la nature spéciale de chacun de ces corps ne lui deviendrait-elle pas dès lors quelque peu indifférente? Et, en fait, sans aller jusqu'à prétendre que les physiciens se contentent de caractériser les corps comme « isolants » ou « conducteurs », il est bien certain qu'on peut être un physicien de premier ordre et ne pas savoir beaucoup de chimie. En ce sens, l'étude des champs de force et des radiations, plus brièvement l'étude de l'éther (aucune matière n'intervenant plus alors si ce n'est comme réactif permettant de déterminer les propriétés d'un milieu vide de toute matière), apparaîtra comme étant ce qui, dans l'état actuel, caractérise le mieux l'esprit de la Physique.

Les physiciens auront donc peu de tendance à s'occuper de cas où, malgré l'existence de variations continues et réversibles, une connaissance chimique tout à fait précise du système étudié se trouve indispensable. Pas plus que les chimistes, et pour des raisons symétriques, ils ne s'occuperont sérieusement des mélanges homogènes où s'accomplissent des réactions chimiques.

Il va être maintenant assez facile de caractériser l'objet de la Chimie physique.

*
* *

Rappelons tout d'abord une expérience qui montre de façon remarquable comment le concours de notions séparément familières aux physiciens et aux chimistes peut être indispensable à la claire compréhension d'un phénomène donné.

Imaginons, comme tout à l'heure, un corps de pompe fermé par un piston, mais contenant, cette fois, de la chaux vive et du gaz carbonique à la température de 960°. La pression peut être prise assez faible pour qu'il n'y ait pas trace de carbonate de calcium dans l'enceinte. Si alors, la température étant maintenue constante, on abaisse graduellement le piston, la pression grandit, puis atteint une valeur correspondant à 52^{cm} de mercure; à partir de cet instant, elle reste fixe, bien que le piston continue à descendre; mais il se forme du carbonate de calcium, dont la masse

grandit aux dépens de la chaux et du gaz carbonique restants. Chaque position du piston définit, d'ailleurs, un état d'équilibre. Enfin, la transformation est réversible, car, si l'on soulève le piston, le carbonate de calcium disparaît graduellement, et l'on retrouve, dans l'ordre inverse, les états précédents. L'analogie avec le phénomène de la liquéfaction est évidente, et, néanmoins, il serait difficile de dire qu'il ne s'est pas produit une réaction chimique. Seulement, nous avons vu cette réaction se produire d'une façon *réversible,* au contraire de la majeure partie des réactions d'abord étudiées en Chimie.

Notons qu'avant de connaître cette expérience on savait combiner le gaz carbonique et la chaux par voie irréversible. Nous savons maintenant arriver au même résultat par voie réversible, à la condition de passer par les températures élevées. C'est là un résultat qui paraît général, et l'expérience qui vient d'être décrite n'est qu'un exemple particulièrement simple choisi dans une classe de phénomènes dès maintenant extrêmement nombreux. On a été ainsi conduit à penser qu'à toute transformation irréversible, pourvu toutefois qu'elle prenne et laisse dans un état d'équilibre le système qui la subit, correspond au moins une transformation réversible, ayant même origine et même extrémité, qu'on réalisera, par exemple, en acceptant d'opérer à haute température.

Le domaine des transformations réversibles apparaît ainsi comme très vaste; là, des grandeurs variant d'une manière continue interviendront comme en Physique; on raisonnera donc de façon très semblable, et l'on pourra formuler de nouveau des lois très générales qui recevront facilement une expression mathématique. Dans ce domaine viendra naturellement s'encadrer l'étude systématique des mélanges homogènes et des réactions réversibles qui s'y produisent. On verra se former ainsi une branche de la Chimie physique, à laquelle on peut donner le nom de *Science des équilibres chimiques,* ou de *Statique chimique,* rappelant par là qu'une transformation réversible équivaut à une suite continue d'états d'équilibre.

Cessant de nous préoccuper des états d'équilibre, considérons

ces transformations irréversibles elles-mêmes dont la Chimie se réservait l'étude, telles que la combustion du cuivre dans le soufre ou celle du fer dans l'oxygène.

Observons qu'en réalité la transformation même est peu étudiée par le chimiste. Il décrit très soigneusement les produits de la réaction, mais sur la transformation même il dit seulement ce qui est nécessaire pour la retrouver et la reconnaître. Il nous apprendra, par exemple, que « le phosphore brûle avec un vif éclat dans l'oxygène », mais il s'en tiendra là. On conçoit qu'une science, déplaçant le centre de l'attention, s'occupe davantage de la transformation même que de l'état initial et de l'état final des corps en présence. On comprend qu'on pourra se demander, par exemple, comment la pression de l'oxygène ou la présence d'un gaz inerte influeront sur une vitesse de combustion. Bref, en présence d'une transformation irréversible, on recherchera quels facteurs modifient la vitesse de la réaction et comment ils la modifient. Ce sera la *Dynamique chimique*.

Si, enfin, pour chacune des substances qui possèdent une certaine propriété mesurable, on répète les mesures correspondant à cette propriété, on verra se constituer une troisième branche de la Chimie physique.

Les physiciens définissent, par exemple, l'indice de réfraction, apprennent à le mesurer, montrent les conséquences de cette notion dans la construction des instruments d'optique, mais, toujours peu préoccupés de la matière spéciale qui sert de support à leurs conceptions, ils ne chercheront guère si quelque relation générale permet d'exprimer l'influence de la composition des corps sur la valeur numérique de l'indice.

D'autre part, c'est tout au plus si l'on trouve dans les Traités de Chimie les indices des corps les plus importants. On aperçoit donc, là encore, des recherches qui trouveront leur place naturelle dans la nouvelle Science, et qui auront pour but d'exprimer l'influence de la composition du corps sur ses propriétés : ce sera la *Stœchiométrie*.

Les faits qui peuvent être rattachés à l'une des trois idées directrices que l'on vient d'indiquer ne forment pas le seul objet de la Chimie physique. Nous atteindrons à une définition générale, suffisamment éclaircie par les exemples qui précèdent, si nous regardons comme relevant de la Chimie physique *toute recherche et toute théorie qui, pour être conduite ou exposée, exige qu'un même cerveau connaisse, au moins dans leurs grandes lignes, et la Physique pure et la Chimie pure.*

Les termes de cette définition sont vagues, et je ne pense pas qu'il en puisse être autrement; je crois pourtant qu'elle a un sens actuel, et j'entends par là que deux savants, cherchant séparément à décider si telle ou telle notion relève ou non de la Chimie physique ainsi entendue, se trouveraient en général d'accord. Il se peut, au reste, fort bien que, dans un avenir plus ou moins proche, les limites de la Physique et de la Chimie deviennent tellement imprécises que la même définition n'ait plus aucune espèce de sens. Comme nous ne pouvons pas savoir comment nos successeurs classeront des connaissances que nous n'avons pas, nous garderons de cette objection ce qui mérite d'en être retenu, en accordant que toute classification sera transitoire aussi longtemps que la pensée humaine restera féconde.

*
* *

Ce Traité contiendra l'exposition des plus importantes matières d'étude qui trouvent leur place entre les limites qu'on vient d'assigner à la Chimie physique.

Les *principes généraux* sont énoncés et discutés dans le présent Volume. Une Préface particulière indique dans quel esprit j'ai cru devoir conduire cette discussion. La rédaction de ce premier Volume est forcément assez abstraite. On aurait tort d'en conclure qu'il en sera ainsi pour les Volumes suivants.

Un second Volume traitera des applications de la Règle des phases aux *corps purs,* puis aux mélanges, ainsi que des relations

qui existent entre la composition chimique d'un corps et ses propriétés.

J'ai l'intention, dans une seconde Partie, d'exposer les lois de la *Matière diluée,* dans l'état gazeux ou dissous, puis l'*Électrochimie.*

Enfin, sauf additions imprévues, l'étude des *Solutions colloïdales,* puis celle des *Actions chimiques des radiations* termineraient l'Ouvrage.

TRAITÉ DE CHIMIE PHYSIQUE.

LES PRINCIPES.

CHAPITRE I.

LA NOTION DE FORCE.

1. Les moyens par lesquels on peut transformer la matière se réduisent à un petit nombre de types.

On peut agir par voie *physique;* j'entends par là qu'on ne fait alors intervenir aucune substance dont la nature particulière joue un rôle essentiel dans la transformation provoquée; par exemple, sans rien changer à l'effet qu'il produit, on peut faire varier de bien des façons la substance qui forme un piston. A cette catégorie d'actions appartiennent celles qu'on produit en comprimant ou distendant la matière étudiée, en y faisant passer un courant électrique, en la plaçant dans un champ électrique ou dans un champ magnétique, en l'échauffant ou en la refroidissant, enfin en l'éclairant ou en la soumettant aux différentes sortes de radiations connues.

On peut également agir par voie *chimique,* c'est-à-dire en provoquant une transformation de la matière étudiée par simple contact avec certaines substances, dont la nature, cette fois tout à fait

essentielle, sera déterminée en même temps que l'effet qu'on veut obtenir. En ce sens, les dissolutions ou les combustions sont des exemples de transformations d'origine chimique.

Nous étudierons successivement ces différents moyens d'action.

*
* *

2. On peut, avons-nous dit, agir sur la matière en la comprimant ou en la distendant.

Ainsi apparaît, par un de ses aspects, l'importante notion de *force*. Je vais tenter, dans ce Chapitre, d'analyser cette notion; je montrerai ainsi comment, à ce mot unique de *force*, correspondent en réalité plusieurs idées distinctes, successivement imposées par l'expérience, et qui possèdent en commun des caractères assez essentiels pour qu'il soit en effet utile de les exprimer par un terme unique.

Pour cela, je ferai d'abord appel à des données expérimentales extrêmement familières, et qui joueront pour nous un peu le rôle que jouent pour un géomètre les modèles grossiers, mais tangibles, à partir desquels il s'élève aux concepts de surfaces, de lignes ou de points.

3. Il est bien certain que la sensation d'effort musculaire est à la base de la notion de force. On peut tendre un arc au prix d'un certain effort, et cette déformation disparaît en même temps que l'effort qui la maintenait. De façon plus générale, toute déformation éveillera en nous une image plus ou moins vague de l'effort qui serait nécessaire pour la produire. Mais la sensation d'effort ne se prête absolument pas aux mesures : pour déformer de la même façon un même arc, un homme pourra, selon les circonstances, exercer des efforts qui lui paraîtront différents; il n'acceptera pourtant pas de dire que la tension de l'arc n'est pas la même en ces différentes circonstances. On sera ainsi conduit à étudier la *déformation* en elle-même, sans s'inquiéter des moyens par lesquels elle a été produite.

4. **Déformation d'un fil élastique.** — C'est ce que nous allons faire en un cas très simple, en considérant les déformations que

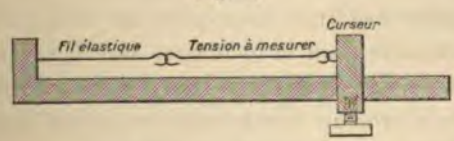
subit un fil, lorsqu'on augmente sa longueur en le *tendant,* mais, bien entendu, sans l'échauffer, ni le refroidir, bref sans faire agir sur lui aucun autre des moyens d'action qu'on a tout à l'heure énumérés.

Étendant un peu le sens ordinaire de ce mot, j'entendrai par *fil* tout système matériel linéaire qui, ayant une certaine longueur quand il est abandonné à lui-même sur un plan horizontal poli, devient rectiligne, s'il ne l'était pas, aussitôt qu'on l'allonge en le fixant à deux points du plan dont la distance est supérieure à la longueur primitive du système. Le fil sera dit *élastique* s'il reprend exactement la même longueur chaque fois qu'on le replace sur un plan horizontal poli, sans y attacher aucun de ses points, du moins tant que l'allongement n'a pas dépassé une certaine limite. Un fil ordinaire vérifie assez mal cette dernière condition; un long ressort à boudin en acier, et mieux un fil de quartz, donnent de bons exemples de fils élastiques.

5. **La tension d'un fil. — Sa mesure.** — Il est aisé de faire concevoir comment on peut comparer entre elles et représenter par des nombres les tensions de différents fils. Plusieurs procédés équivalents sont possibles; donnons un de ces procédés.

En somme, il s'agira d'*équilibrer* les tensions à comparer au moyen de tensions successivement prises par un même fil élastique. De façon un peu plus précise, ce fil de comparaison et le fil

Fig. 1.



étudié devront se trouver tendus bout à bout, comme l'indique la figure 1, entre deux points d'un même corps rigide. On voit également sur cette figure comment on pourra faire varier la longueur totale des deux fils.

Ceci posé, on dira que deux fils ont même tension si, transportés successivement dans l'appareil précédent en gardant chacun leur état, ils déterminent le même allongement du fil de compa-

raison. On constatera d'ailleurs qu'une portion quelconque d'un fil tendu horizontalement, transportée en conservant son état dans l'appareil précédent, y détermine un même allongement : en d'autres termes, tous les éléments d'un tel fil ont la même tension.

On dira que la tension d'un fil est double de celle d'un autre fil si le premier détermine même allongement du fil de comparaison que deux fils ayant même tension que le second et agissant simultanément (*fig.* 2) sur ce fil de comparaison. Plus généralement, les tensions τ et τ' de deux fils seront dites dans le rapport $\frac{p}{q}$

Fig. 2.

si q fils identiques au premier, ou p fils identiques au second, déterminent même allongement du fil de comparaison, et l'on écrira

$$\frac{\tau}{\tau'} = \frac{p}{q}.$$

La tension mesurée par le nombre 1 sera d'ailleurs choisie arbitrairement. Nous verrons par la suite (n° 33) à quel choix on s'est arrêté.

La mesure des tensions est donc logiquement possible. Il va de soi qu'au lieu du fil de comparaison on pourrait employer tout système déformable et parfaitement élastique. Un tel système est appelé *dynamomètre*.

6. **La pression d'un fluide. — Sa mesure.** — Une fois définie et mesurée la tension le long d'un fil, on peut définir et mesurer la pression à l'intérieur d'un *fluide*.

Une manière simple pour acquérir pratiquement cette notion nouvelle consiste dans l'emploi de ces baromètres anéroïdes à surface plissée qui servent précisément à mesurer la *pression atmosphérique*. Un quelconque de ces instruments, qui, dans le vide, a une forme bien déterminée, s'écrase plus ou moins quand on le place en tel ou tel point de l'atmosphère; on observe d'ailleurs qu'en un même point on peut orienter l'instrument comme on veut

sans changer sa déformation. Cette déformation, repérée n'importe comment, permettrait de graduer les pressions, comme l'allongement d'un fil permet de graduer les tensions.

Nous définirons la pression d'une manière au fond analogue, mais un peu plus rigoureuse, en procédant conformément aux indications abrégées qui suivent. Les propriétés qui caractérisent l'état fluide seront invoquées au fur et à mesure des besoins.

Imaginons une boîte creuse et rigide (*fig.* 3) ayant une paroi plane. Cette paroi est percée d'un petit orifice que peut fermer une soupape faite d'une plaque rigide, en venant s'appliquer sur

Fig. 3.

le pourtour de cet orifice. Le vide est supposé fait dans la boîte. Si alors on la plonge en un point donné d'un certain fluide en équilibre, on constate qu'on peut maintenir la soupape fermée par le moyen d'un seul fil tendu perpendiculairement à la plaque. Mais, aussitôt que la tension de ce fil, au voisinage de la soupape, devient inférieure à une certaine valeur τ, la plaque s'enfonce vers l'intérieur de la boîte, sans rotation, ni glissement. De plus l'expérience prouve que, si l'on change l'orientation de la boîte, cette tension minimum τ garde sensiblement la même valeur, pourvu que la plaque reste au voisinage d'un point M donné dans le fluide [1]. On constate enfin que cette tension τ est indépendante

[1] On néglige dans cette discussion le poids de la soupape. Si cette approximation n'était pas permise, on pourrait, pour chaque orientation et avant que la boîte fût entourée de fluide, équilibrer la soupape au moyen de fils juste assez tendus pour qu'elle arrive au contact des bords de l'orifice sans s'y appuyer aucunement. Pour la maintenir en cet état quand on introduirait le fluide, il suffirait de faire intervenir un autre fil tendu perpendiculairement à son plan : c'est à ce fil que s'applique avec rigueur le raisonnement du texte.

de la nature de la substance qui forme la plaque, résultat nullement évident *a priori*.

Soit s la surface de l'orifice. Par définition, la pression au point M du fluide est mesurée par le quotient $\frac{\tau}{s}$, ou, plus exactement, par la limite p de ce quotient quand s tend vers zéro.

Par des considérations symétriques, on éluciderait le cas, réalisable, d'un fluide distendu, à pression négative.

7. Une première signification du mot « force ». — Considérons un corps en équilibre sur un plan matériel, fixé au sol, horizontal et poli. Fixons-le à ce plan, par exemple au moyen d'une presse à vis, puis tendons un fil entre ce corps et un point quelconque du plan; nous savons que si l'on desserre la presse, le corps se déplacera dans la direction du fil. C'est cela qu'on exprime en disant que ce corps est soumis à une force due à la tension du fil.

D'une façon plus générale et par définition, *chaque fois qu'un fil tendu sera fixé à un point matériel* A, *immobile ou non par rapport au sol, nous dirons qu'une force agit sur ce point, que cette force est mesurée par le même nombre que la tension du fil, qu'elle a la direction du fil, et qu'elle a le sens qui va du point* A *aux autres points de ce fil.*

Ainsi compris, le mot *force* n'implique aucune obscurité. Nous élargirons graduellement cette signification, en cherchant à ne pas sauter d'intermédiaires, afin de toujours éviter que la force puisse apparaître comme une sorte d'entité mystérieuse.

J'insiste sur ceci que le point A peut être ou n'être pas en équilibre par rapport au sol : l'état du fil au voisinage de A définit complètement la force, et il est inutile de rien savoir sur le reste du fil.

Il résulte immédiatement de la définition qui précède que si un fil en équilibre [1] est tendu horizontalement entre deux points matériels A et B, les forces qui agissent sur A et B sont égales et opposées, car nous avons vu que la tension est uniforme le long d'un tel fil (*égalité de l'action et de la réaction,* dans ce cas spécial). Ici encore, peu importe que A et B soient en repos ou

[1] C'est-à-dire dont la longueur ne varie pas.

en mouvement par rapport au sol; il faut seulement qu'ils soient en repos l'un par rapport à l'autre.

8. **Considérations de symétrie.** — Il faut observer que la pression dans un fluide, la tension le long d'un fil et la force qui agit sur un point ont des symétries différentes. La pression en un point d'un fluide est complètement définie par le nombre qui la mesure : c'est ce qu'on nomme une *grandeur scalaire*. Mais la tension en un point d'un fil n'est complètement définie que si l'on connaît, outre le nombre qui la mesure, la direction de la droite le long de laquelle est tendu le fil; c'est le type des grandeurs *tensorielles*, qui ont la symétrie du cylindre circulaire droit. On représentera complètement la tension en un point par un segment rectiligne symétrique ayant pour milieu ce point, pour longueur une longueur mesurée par le même nombre que la tension, et couché le long du fil. Un tel segment se nomme *tenseur*.

Enfin, pour déterminer une force agissant sur un point, il faudra donner en grandeur et en direction la tension du fil qui produit cette force, et, en outre, dire de quel côté du point, sur cette direction, se trouve le fil : la force est donc une grandeur *vectorielle*, c'est-à-dire une grandeur qui a même symétrie qu'un tronc de cône circulaire droit. On représente complètement une force par un *vecteur* (¹) ayant pour origine le point d'application, pour direction celle du fil qui produit la force, pour sens le sens qui va du point d'application aux autres points du fil, et pour longueur une longueur mesurée par le même nombre que la force.

9. **Composition des forces.** — Les forces étant toujours supposées définies par des fils tendus, on peut démontrer, ou, si l'on trouve obscure cette démonstration classique, on peut du moins admettre comme un résultat d'expérience que deux forces appliquées en un même point et représentées par deux vecteurs $\vec{F'}$ et $\vec{F''}$

(¹) Je rappelle qu'on nomme *vecteur* un segment de droite ayant dans l'espace une position fixée, et dont les deux bouts sont rendus différents par le moyen de signes quelconques (une flèche est le signe ordinaire). On pourra donc désigner ces deux bouts par deux mots différents (*origine* et *extrémité*), et distinguer sur le vecteur un *sens de parcours* (allant de l'origine à l'extrémité). Nous désignerons un vecteur de longueur F par la notation $\vec{F}$.

peuvent être remplacées par une force unique, qu'on nomme *leur résultante,* et qui est représentée par le vecteur $\vec{R}$ diagonale du parallélogramme construit sur $\vec{F'}$ et sur $\vec{F''}$. Nous admettrons cette équivalence et nous l'exprimerons par l'équation symbolique

$$\vec{R} = \vec{F'} + \vec{F''}.$$

Dès lors, et procédant de proche en proche, on pourra *composer* des forces *concourantes,* quel que soit leur nombre.

Considérons un corps *solide,* c'est-à-dire *pratiquement indéformable.* Si une force agit (n° 7) sur un point A de ce corps, nous dirons que ce corps est soumis à une force *appliquée* en A. Nous admettrons qu'on peut déplacer à volonté le long de sa direction le point d'application de la force sans qu'il en résulte aucun effet appréciable pour le corps solide. De même, nous admettrons comme intuitif qu'on peut, sans aucun effet pour le corps (1), appliquer en un même point deux forces égales et opposées. On démontre alors sans difficulté de principe les propositions relatives à la *composition des forces parallèles,* propositions que je supposerai connues. De même, on démontre, sans faire appel à des notions nouvelles, que des forces en nombre quelconque appliquées à un même corps solide peuvent être remplacées par deux forces seulement, dont l'une a un point d'application arbitraire.

10. Conditions d'équilibre d'un système de forces appliquées à un solide. — Un cas important est celui où des forces appliquées à un corps solide s'*équilibrent,* c'est-à-dire peuvent être supprimées en même temps, sans qu'il en résulte aucun effet pour le corps (2).

Une démonstration qui n'introduit non plus aucune notion physique nouvelle montre que, pour qu'il en soit ainsi, *les vecteurs qui représentent les forces doivent être tels que la somme de leurs projections sur un axe quelconque soit nulle, et que la somme de leurs moments par rapport à un axe quelconque soit*

(1) Plus rigoureusement, à de très petites déformations près.
(2) A de très petites déformations près.

nulle (¹). Or ces conditions sont vérifiées pour un axe quelconque si elles sont vérifiées pour trois axes concourants; cela donne donc six conditions d'équilibre pour un système de forces appliquées à un corps solide par des fils tendus.

11. Extension de l'idée de force. — Les forces de contact. — Jusqu'à présent, en conformité avec la définition donnée, il a été supposé, chaque fois qu'on parlait d'une force appliquée en un point, qu'un fil tendu s'attachait effectivement en ce point. C'est là un cas en apparence bien particulier. Mais nous allons pouvoir facilement utiliser les propositions précédentes dans le cas beaucoup plus général où un corps se trouve comprimé ou distendu de n'importe quelle manière par d'autres systèmes matériels en contact avec lui. La possibilité de cette généralisation résulte, en abrégé, du fait que la forme imposée au corps par les systèmes voisins pourrait aussi bien lui être imposée par des fils tendus. C'est ce que nous allons expliquer.

Pression sur une paroi. — Plaçons-nous d'abord dans le cas simple d'un corps solide immergé, en tout ou en partie, dans un fluide. Considérons un élément dS de la paroi en contact avec le fluide, et soit p la pression du fluide au voisinage de cet élément. Il suffit de se rappeler comment nous sommes arrivés à définir la pression (n° 6), et de songer que l'élément dS pourrait former une soupape analogue à celle de la figure 3, pour comprendre que l'action du fluide sur l'élément dS est absolument équivalente à celle d'un fil tendu qui soumettrait dS à une force représentée par un vecteur normal à la paroi, ayant le sens allant du fluide à la paroi, et numériquement égal à $p\,dS$.

Bien que ce fil n'existe pas en fait, nous conviendrons de dire que l'élément dS est soumis à la force que représente le vecteur précédent, convention légitime, puisque tout se passe comme si le fil existait.

(¹) Je rappelle que le moment d'un vecteur par rapport à un axe est un nombre positif ou négatif, suivant que le vecteur et l'axe sont en position *dextrorsum* ou en position *sinistrorsum*, et dont la valeur absolue s'obtient en multipliant la plus courte distance du vecteur à l'axe par la projection du vecteur sur un plan perpendiculaire à l'axe.

De façon plus générale, supposons que le corps étudié (fluide ou non), en contact avec n'importe quels systèmes matériels, conserve une forme invariable; imaginons alors que l'on supprime les contacts en écartant un peu tous ces systèmes de façon à créer tout autour du corps étudié une gaine vide très mince; en général, il se produira alors un changement spontané dans la forme du corps qui, suivant les cas, se gonflera, emplissant la gaine, ou se contractera; c'est ce que nous exprimerons en disant qu'une *liaison mécanique* existait entre ce corps et les systèmes environnants.

Au lieu de considérer cette liaison comme un tout, nous pouvons la décomposer en éléments de la manière suivante :

Deux cas seront à distinguer :

1° Si le corps est approximativement solide, nous pourrons attacher des fils en différents points de sa périphérie, et l'on conçoit qu'en augmentant convenablement le nombre de ces fils, on pourra toujours empêcher le corps de subir aucun changement de forme quand on supprimera le contact avec les corps environnants. L'ensemble des forces $\vec{F}_c$ définies par ces fils sera équivalent à la liaison mécanique réellement existante.

2° Mais la périphérie du corps peut être franchement fluide.

Postulat. — Nous admettrons alors que, sans provoquer aucun changement, on pourrait revêtir la surface par des écailles extrêmement minces, rigides, inaltérables, parfaitement ajustées les unes à côté des autres, mais sans liaison entre elles (1).

Ceci admis, si l'on écartait un peu les corps extérieurs, comme on l'a supposé tout à l'heure, ces écailles se déplaceraient, mais on pourrait encore empêcher leur déplacement en sollicitant chaque écaille par un fil convenablement tendu et convenablement dirigé (2), exerçant sur l'élément une force représentée par un vec-

(1) Ce sont là des conditions limites : on admet qu'on peut en approcher autant qu'on veut, ou plutôt qu'on est arrêté par défaut d'habileté et non par les propriétés de la matière.

(2) J'ai à peine besoin de faire observer que plusieurs dispositions facilement imaginables permettent d'utiliser un fil aussi bien pour la compression que pour l'extension du corps.

teur $\vec{F_c}$. Dans ce cas encore, on a donc pu définir un système de forces équivalent à la liaison mécanique réellement existante.

Dans l'un et l'autre cas, nous conviendrons de dire que le corps est soumis de la part des corps qui le touchent à des *forces de contact*, représentées par les vecteurs $\vec{F_c}$ qu'on vient de définir. Cette convention est légitime, car tout se passe pour le corps comme si les fils imaginés existaient.

Nous admettrons que, réciproquement, le corps étudié soumet les corps qui le touchent à des forces de contact (ou réactions) représentées par des vecteurs $-\vec{F_c}$ égaux et opposés aux précédents.

J'ai supposé que la forme du corps ne varie pas ; cette hypothèse facilite la compréhension du raisonnement, sans lui être nécessaire. D'une façon générale je définirai les forces de contact de la manière suivante :

Considérons un corps arbitraire, fluide ou non, animé d'un mouvement quelconque par rapport au sol, et de forme variable, supposé en contact avec différents corps. Imaginons un système *sosie* différant du premier, à l'instant t, seulement par ceci que la surface de contact est remplacée par une mince gaine vide tapissée d'écailles sur ses deux faces. On conçoit que le système sosie pourra évoluer comme le premier pendant le temps dt si les écailles sont sollicitées par des fils convenablement tendus. Ceux de ces fils qui seront attachés aux écailles qui revêtent la surface du corps définiront les forces de contact subies par le corps donné à l'instant t; ceux qui seront attachés aux écailles qui revêtent la surface en regard des objets environnants définiront les forces de contact exercées par ce corps au même instant. Il est évident que nous ne saurons pas aller bien loin dans la mesure effective de pareilles forces. Nous admettrons, cependant, que les raisonnements qui leur sont relatifs gardent un sens et ne conduisent pas à des conséquences en désaccord avec l'expérience.

12. Nouvelle extension de l'idée de force. — Poids d'un corps. — Imaginons, en un point d'ailleurs arbitraire, un crochet *invariablement lié au sol*, et à ce crochet suspendons par un fil, dans

le vide, un corps quelconque. Le fil se tend aussitôt; de plus, sauf exceptions, qui ne se réaliseront guère que si on les recherche (électrisations, aimantations, etc.), la direction qu'il prend est tout à fait indépendante du corps choisi; c'est elle qui définit, comme on sait, la direction de la *verticale* au lieu considéré.

Une fois admis ces faits, il est évident qu'on peut définir un vecteur vertical qui suffise à équilibrer (n° 10) ceux qui représentent les forces de contact agissant sur le corps; ces forces de contact se réduisent en effet à une seule force verticale exercée par le fil tendu.

Ce résultat se généralise en donnant une proposition d'importance capitale, justifiée par le schéma suivant, qui *résume* d'innombrables expériences très familières.

Considérons un corps quelconque, *en équilibre par rapport au sol*. Imaginons encore que ce corps est revêtu de ces écailles exactement ajustées qui permettent de définir les forces de contact agissant sur le corps. Si nous fixons rigidement ces écailles les unes aux autres, il ne se produira rien : l'équilibre subsistera. Nous aurons ainsi enfermé le corps dans une carapace indéformable, ou, si l'on préfère cette expression, nous aurons *solidifié* la surface périphérique du corps. Supposons que l'on vide cette carapace en enlevant le corps intérieur par un procédé quelconque; on constatera qu'alors l'équilibre ne subsiste pas, mais qu'il peut être rétabli, dans le cas général, par l'action d'un seul fil tendu verticalement, fixé en un point convenable de la carapace et définissant une force représentée par un seul vecteur $\vec{P}$, vertical et dirigé de haut en bas.

Nous dirons alors, élargissant de nouveau la signification du mot *force*, que ce vecteur $\vec{P}$ représente une force agissant sur le corps, bien qu'on ne puisse percevoir aucune liaison mécanique équivalente à un fil tendu sollicitant le corps vers le bas. Cette force de nouvelle espèce est, par définition, le *poids du corps*.

Bref, la carapace indéformable se maintiendrait en équilibre sous l'action de forces exercées par des fils tendus et respectivement équivalentes, d'une part, aux liaisons mécaniques imposées par les corps extérieurs; et, d'autre part, au poids du corps intérieur.

En d'autres termes :

Les forces de contact $\vec{F_c}$ *exercées sur un corps quelconque, en équilibre par rapport au sol, et un certain vecteur vertical* $\vec{P}$, *dont on dit qu'il mesure le poids du corps, vérifient les six conditions imposées à l'équilibre d'un système de forces exercées sur un corps solide par des fils tendus.*

On peut exprimer cette loi par l'équation symbolique

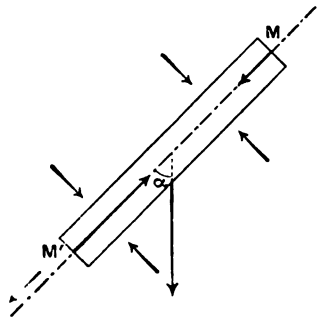
$$\vec{P} + \Sigma \vec{F_c} = 0.$$

Il n'est pas inutile d'ajouter qu'il n'y a aucun intérêt à décider si le vecteur ainsi introduit représente une force *réelle* ou *fictive:* c'est là une simple question de langage. Le fait important, c'est que la considération de ce vecteur aide à prévoir certaines réalités sensibles.

En voici un exemple classique.

13. Application. — Cherchons la *différence des pressions* p' et p en deux points M' et M d'un fluide homogène en équilibre. Concevons un cylindre circulaire droit, de longueur l, dont les bases passent par M et M' (*fig.* 4). Soit s la section droite, supposée très petite, de ce cylindre. Imaginons que la surface exté-

Fig. 4.



rieure soit *solidifiée,* comme il vient d'être expliqué en détail. Une condition d'équilibre est que la somme des projections des

forces de contact et du poids sur l'axe $\overrightarrow{MM'}$ soit nulle; ϖ étant le poids du cylindre, on obtient ainsi

$$(p' - p)\, s = \varpi \cos \alpha.$$

Mais le poids d'une matière homogène est proportionnel à son volume (loi expérimentale) :

$$\varpi = d.ls,$$

et, par suite,

$$p' - p = d.l \cos \alpha = d.h,$$

si h est la distance verticale des deux points.

Ainsi, *la différence des pressions en deux points d'un fluide en équilibre est numériquement égale au poids d'un cylindre du fluide ayant pour base l'unité de surface et pour hauteur la distance verticale des deux points.*

Nous démontrerions de même que les forces de contact exercées sur un corps plongé dans un liquide homogène sont représentées par un vecteur unique vertical dirigé de bas en haut, égal en valeur absolue au poids du liquide déplacé (*principe d'Archimède*). Les propositions fondamentales de l'Hydrostatique peuvent dès lors être regardées comme connues.

Remarquons encore qu'on démontrerait d'une manière analogue que la différence des tensions en deux points d'un fil homogène en équilibre est égale au poids d'un segment de ce fil qui aurait pour longueur la distance verticale des deux points.

14. Forces de seconde espèce. — Nous avons vu de façon claire comment le poids d'un corps joue le rôle que jouerait un certain fil tendu *invisible*. En certains cas exceptionnels, comme nous l'avons déjà fait pressentir, le fil invisible ainsi imaginé ne suffit pas à équilibrer les forces de contact, alors pourtant que le corps est toujours en équilibre par rapport au sol. Tout se passe alors comme s'il était sollicité par de nouveaux fils invisibles.

De façon générale j'appellerai *forces de seconde espèce* et désignerai par la notation $\overrightarrow{F_2}$ les forces que définiraient des fils tendus invisibles, en équilibrant exactement les forces de contact $\overrightarrow{F_c}$ qui agissent sur le corps étudié, que ce corps soit en repos ou en mouvement par rapport au sol.

Les vecteurs qui représentent toutes les forces qui sont ainsi définies comme agissant sur un corps jouent un rôle semblable en ceci que, sans distinction d'origine, la somme de leurs projections sur un axe quelconque est nulle, et que la somme de leurs moments par rapport à un axe quelconque est nulle.

C'est ce que nous exprimerons d'une manière abrégée en disant que ces vecteurs *s'équilibrent* et en écrivant

$$\Sigma \overrightarrow{F_c} + \Sigma \overrightarrow{F_2} = 0.$$

Il est tout à fait évident qu'on peut toujours trouver un système de vecteurs satisfaisant à cette condition d'équilibrer un autre système donné. On le peut même d'une infinité de manières, et, si l'expérience ne nous apprenait rien de plus, l'introduction de forces de seconde espèce ne serait qu'un artifice mathématique.

Ce qui est remarquable, c'est qu'il existe une solution SIMPLE *de ce problème indéterminé, et que l'on ait su trouver cette solution.*

En d'autres termes, on a su, par expérience et par induction, atteindre à des lois excessivement simples, permettant d'affirmer à l'avance que, dans telles conditions, tel système *bien déterminé* de forces de seconde espèce équilibreront les forces de contact appliquées à un corps donné. Si donc ces dernières forces sont inconnues, on aura par là même un renseignement sur elles : c'est ainsi que nous avons pu calculer la différence des pressions en deux points d'un fluide. Cet exemple nous fait concevoir comment la considération de forces de seconde espèce *aisément calculables* peut faciliter la prévision des phénomènes.

Reste à indiquer ces lois qui donnent une solution simple du problème de la recherche de forces de seconde espèce. C'est ce que je vais faire, en supposant d'abord que le corps en expérience est immobile par rapport au sol (*Statique*), puis en passant au cas général d'un mouvement quelconque (*Dynamique*).

* * *

STATIQUE.

1° Pesanteur et attraction universelle.

15. Loi de Lavoisier. — Il est déjà très remarquable qu'une force unique et verticale suffise, dans le cas général, à équilibrer, comme on l'a expliqué plus haut, les forces de contact qui agissent sur un corps en repos par rapport au sol. Cette force unique, ou poids $\vec{P}$ du corps, donne alors la solution simple du problème de la recherche des forces de seconde espèce.

Mais le poids d'un corps vérifie encore d'autres lois, extrêmement simples et importantes.

Au premier rang l'on doit citer une loi dont la portée ne fut bien comprise que vers la fin du XVIIIe siècle, grâce aux efforts de Lavoisier.

Nous énoncerons cette loi comme il suit :

Imaginons que, pendant toute la durée d'une observation, un système matériel ait pu être considéré comme restant intérieur à une surface fermée, déformable à volonté, mais assujettie à ne se laisser traverser par aucune matière; dans ces conditions, et en un lieu déterminé, le poids du système est demeuré rigoureusement invariable, quelles que soient les modifications subies par le système.

Ou, plus brièvement :

Le poids en un lieu donné d'un système matériel CHIMIQUEMENT ISOLÉ *ne varie jamais.*

Si, par exemple, une ampoule scellée contenant un mélange de fleur de soufre et de limaille de fer est suspendue à l'un des plateaux d'une balance en équilibre, l'équilibre subsiste après qu'une élévation de température a provoqué la disparition des matériaux primitifs avec formation de sulfure de fer.

La loi de Lavoisier, nullement évidente, puisque, durant des siècles de recherche, elle avait échappé aux alchimistes, n'est d'ailleurs pas élucidée ou ramenée à un principe plus simple par

l'énoncé métaphysique : *Rien ne se perd, rien ne se crée*. Pour s'en convaincre, il suffit de songer qu'avant d'être chauffé le ballon plein de soufre et de fer était attiré par un pôle d'aimant et, en un sens, pesait vers cet aimant. Or, cette action disparaît après la transformation en sulfure de fer; on ne pourrait donc s'étonner si le poids proprement dit changeait aussi; il ne change absolument pas : voilà la loi [1].

Une autre loi, familière à tous, consiste en ce que le poids d'un système matériel est égal à la somme des poids des parties du système.

De là résulte, en particulier, que le poids d'une matière homogène est proportionnel à son volume.

16. La masse. — Si, en un lieu donné, le poids d'un système matériel ne peut changer, on s'assure assez facilement qu'il n'est pas le même, en général, en deux points différents, et, par exemple, pour une même latitude, qu'il diminue quand l'altitude grandit. Dans les limites où nous pouvons faire l'expérience, ces variations sont faibles, et cependant certaines.

Mais ces variations affectent dans le même rapport les poids de tous les corps. Si, par exemple, en un même lieu, les poids de deux corps sont égaux, on trouvera, en opérant en un second lieu arbitraire, que leurs poids ont changé, mais qu'ils sont restés égaux l'un à l'autre. De même, si un corps pèse trois fois plus qu'un autre en un certain lieu, il pèsera encore trois fois plus en tout autre lieu. Plus généralement, on vérifie soit directement, soit par ses conséquences, l'importante loi qui suit :

Le rapport des poids de deux corps en un même lieu est rigoureusement indépendant de ce lieu.

Il est utile de donner un nom à ce rapport constant. Par définition, si un corps pèse trois fois plus qu'un autre en un même lieu (d'ailleurs quelconque, d'après la loi), on dira que sa *masse* est trois fois plus grande. Plus généralement, le rapport invariable des

---

[1] Précision actuelle : Sanford et Ray (*Phys. Review*, 1897) ayant effectué dans des vases fermés des opérations chimiques, ont trouvé qu'aucune différence de poids $> \frac{1}{2\,500\,000}$ n'est produite par la double décomposition réalisée.

poids variables P et P′ de deux corps définira ce qu'on nomme le *rapport des masses m et m′ des deux corps,* par l'égalité

$$\frac{P}{P'} = \frac{m}{m'},$$

qui exprime que la masse du premier corps vaut $\frac{P}{P'}$ fois la masse du deuxième.

En particulier, on pourra comparer le poids d'un corps quelconque au poids, en un même lieu, d'un corps étalon dont la masse est prise pour unité; le quotient mesurera dès lors la masse du premier corps.

L'unité de masse ordinairement choisie est le gramme, millième partie de la masse d'un bloc de platine déposé au Pavillon international des Poids et Mesures.

Puisque le poids d'un système matériel est égal à la somme des poids de ses différentes parties, la masse du système sera égale à la somme des masses de ces parties.

17. Conservation de la masse. — En un lieu donné, d'après la loi de Lavoisier, le poids d'un système matériel ne peut changer, quelles que soient les modifications subies par le système; par suite, le quotient de ce poids par le poids de la masse étalon, c'est-à-dire la masse du système, ne peut changer non plus : les lois précédentes entraînent donc nécessairement la constance du nombre qui représente la masse d'un système matériel quelconque.

18. Action réciproque de deux masses : attraction universelle (Loi de Newton). — Supposons qu'on approche une masse m' d'un point matériel de masse m en équilibre par rapport au sol; si l'on opère dans des conditions de grande sensibilité, on trouvera que l'équilibre est rompu, quelle que soit la nature des masses m et m', et que, pour le rétablir, il faut employer un mécanisme équivalent à un fil tendu dans la direction définie par les masses m et m' et s'opposant au mouvement de m vers m'. Nous pouvons donc dire, procédant comme nous avons fait pour définir le poids, que m est attiré vers m' par une certaine force $\overrightarrow{F_A}$. D'après de nombreuses expériences, cette force de seconde espèce, ainsi mesurée

par voie statique [1] est proportionnelle à la masse m, à la masse m' et à l'inverse du carré de la distance d des deux masses; elle vérifie donc l'équation

$$F_A = k\frac{mm'}{d^2},$$

où k désigne un facteur de proportionnalité.

Cette équation, valable quelles que soient les masses m et m', est valable en particulier si on les échange; en d'autres termes, m' est sollicitée vers m par une force égale et opposée à celle qui sollicite m vers m'. Nous entendons par là que tout se passe comme si un fil invisible ayant pour tension $k\frac{mm'}{d^2}$ était tendu entre les deux masses : *tout se passe comme si elles s'attiraient.*

Dans les limites où la vérification a été possible, cette attraction ne s'est jamais trouvée affaiblie ou modifiée par la présence d'autres corps, interposés ou non entre les masses étudiées; ces corps agissent simplement pour leur compte et suivant la même loi. De façon plus précise, les attractions exercées par deux masses sur une troisième se superposent toujours sans aucune altération, suivant la règle des forces concourantes [2].

Les différentes masses dont la terre est formée doivent donc ajouter leurs actions sur un corps donné, et il semble naturel de supposer que la résultante de ces actions est précisément le poids du corps. Nous verrons plus loin (n° 36) que cette hypothèse est très approchée, mais cependant pas tout à fait exacte.

2° Forces électriques.

19. Frottons un bâton de verre bien sec avec un morceau de drap. Nous trouverons, si l'on maintient le bâton en équilibre, *à proximité d'autres corps,* que les forces de contact et le poids du

---

[1] Cavendish, Cornu, Eötvös, Boys, Poynting, etc.; voir *Congrès international de Physique,* t. III, Paris, 1900, p. 306. Je crois inutile de rappeler que la loi n'a pas été découverte par des expériences de laboratoire.

[2] C'est en conséquence de cette loi qu'une sphère homogène agit comme un point ayant la même masse et placé en son centre : ce qui permet, sans complication de calculs, d'opérer avec de grosses sphères jouant le rôle de points matériels.

bâton ne vérifient plus les six conditions imposées à l'équilibre de forces exercées sur un solide par des fils tendus. A cause de cela, nous dirons que le bâton de verre est soumis à de nouvelles forces de seconde espèce, qui doivent être choisies de telle sorte qu'en les composant avec les forces de contact et avec le poids du corps, on satisfasse à ces six conditions. Ces nouvelles forces de seconde espèce sont dites *forces électriques* et le corps est dit *électrisé*.

De façon générale, on reconnaît sans hésiter l'intervention de forces électriques à certains caractères constants, parmi lesquels je citerai la sensibilité extrême qu'elles manifestent à des changements dans la forme ou la disposition de surfaces métalliques placées au voisinage des corps étudiés.

Je ne peux songer à exprimer ici, même de façon très abrégée, toutes les lois qu'on sait vérifiées par les forces électriques, et je dois me borner à en dire ce qui nous sera nécessaire pour comprendre certaines lois de Dynamique.

20. Masses électriques. — J'admets qu'on sait maintenir à des corps électrisés des propriétés bien constantes, comme il arrivera si on les *isole* par des matières *non conductrices* telles que le soufre ou l'air. Ceci rappelé, considérons un point matériel électrisé, maintenu en équilibre par un fil tendu non conducteur en un point quelconque d'une région où se trouvent d'autres corps électrisés. Soit $\vec{F}_E$ la force électrique, définie, comme on vient de le dire, par la condition d'équilibrer le poids du corps et la force exercée par le fil. Soit $\vec{F}'_E$ la force électrique définie de même pour un second point matériel électrisé, amené au même point de la même région en présence des mêmes corps électrisés, ou, comme on dit pour abréger, amené au même point du même *champ de force*. On peut alors vérifier la loi suivante, évidemment analogue à celle qui nous a permis de définir la masse :

Les forces électriques exercées sur deux corps électrisés donnés, suffisamment petits, placés successivement en un même point quelconque d'un même champ électrique également quelconque, sont parallèles, et leur rapport est invariable.

Par définition, ce rapport invariable donne le rapport des charges

ou des masses électriques de deux corps, et l'on écrit

$$\frac{F_E}{F'_E} = \frac{\mu}{\mu'},$$

les nombres μ et μ' étant déterminés aussitôt qu'on aura convenu qu'un corps donné, électrisé dans des conditions exactement définies et faciles à reproduire, porte l'unité de charge.

Je rappelle que $\overrightarrow{F_E}$ et $\overrightarrow{F'_E}$ peuvent être de sens inverse, ce qui ne pouvait arriver pour les poids $\overrightarrow{P}$ et $\overrightarrow{P'}$, et que cela conduit à définir deux sortes de masses électriques; à celles d'une même sorte, choisie une fois pour toutes, on fait correspondre des nombres positifs; à celles de l'autre sorte, des nombres négatifs.

Il peut être utile de rappeler qu'on nomme *intensité* d'un champ de force électrique, en un point donné, un vecteur qui a même direction et même sens que la force $d\overrightarrow{F_E}$ exercée sur une petite charge positive $d\mu$ placée en ce point, et dont la longueur est mesurée par le quotient $\frac{dF_E}{d\mu}$.

21. Conservation de la masse électrique. — On retrouve pour les masses électriques une loi équivalente à celle de Lavoisier. *Il y a conservation de la masse électrique* en ce sens qu'on ne peut créer ou détruire une charge positive, sans créer ou détruire en même temps une charge négative égale, en sorte que le nombre qui mesure la masse électrique d'un système matériel *isolé* reste invariable, quelles que soient les modifications subies d'ailleurs par ce système.

En disant qu'un système reste isolé, nous entendons que, pendant toute la durée de l'observation, il peut être considéré comme restant intérieur à une surface fermée, déformable à volonté, mais assujettie à ne se laisser traverser par aucune charge électrique.

22. Loi de Coulomb. — De même, on retrouve une loi analogue à la loi de Newton.

Soient, en effet, deux charges ponctuelles μ et μ', à la distance d. *Si elles sont de même signe, tout se passe comme si elles se repoussaient; si elles sont de signe contraire, tout se passe comme si elles s'attiraient*, et la grandeur de cette force de seconde espèce

est donnée, dans les deux cas, par l'équation

$$F_E = \chi \frac{\mu\mu'}{d^2},$$

χ désignant un facteur de proportionnalité. C'est la loi de Coulomb; elle implique une réaction égale à l'action.

On a coutume de dire que la loi de Coulomb s'applique seulement si les points matériels électrisés sont entourés d'un milieu homogène et pratiquement indéfini; de plus, la nature de ce milieu influerait beaucoup sur la grandeur de la constante χ. S'il en était ainsi, la loi de Coulomb ne présenterait pas d'intérêt véritable dans le calcul des forces électriques; or, je ne vois pas que rien impose cette interprétation des faits constatés.

Il faut remarquer, en effet, que tous les calculs effectués en supposant la loi de Coulomb rigoureusement exacte conduisent à des résultats conformes à l'expérience dans le cas où les seuls corps placés dans le champ électrique sont métalliques, et cela quelles que soient leur forme, leur grandeur et leur situation. De façon plus précise, la force d'origine électrique exercée sur une charge placée en un point quelconque, intérieur ou extérieur à l'un de ces corps métalliques, est rigoureusement la résultante des forces qui, d'après la loi de Coulomb, seraient produites séparément par les différentes charges disséminées dans le champ. Donc, sans aucune hypothèse additionnelle, cette loi s'applique indifféremment dans les métaux et dans le vide, avec une même valeur de χ.

La discussion devient plus difficile quand des matières isolantes (diélectriques) se trouvent placées dans le champ étudié. Sans pouvoir procéder autrement que par allusion, disons que la loi de Coulomb paraît s'appliquer encore en ce cas, à la condition de faire intervenir, dans le calcul, des charges induites par polarisation aux surfaces de séparation des diélectriques. Un bâton de soufre convenablement orienté pourra ainsi jouer le même rôle que s'il était chargé positivement à un bout, négativement à l'autre. Mais, si l'on brise le bâton, on n'isole pas ces charges : car au point de rupture apparaissent deux charges égales et contraires, chaque morceau conservent une masse totale nulle.

Bref, nous admettrons que la loi de Coulomb est toujours vérifiée et que les actions électriques s'exercent sans altération au

travers de tous les milieux, absolument comme l'attraction universelle.

Les masses électriques ont, comme on vient de voir, des analogies très importantes avec les masses proprement dites. Elles en diffèrent par leur dualité ; elles en diffèrent encore en ce que, *dans les limites actuelles de la précision des expériences,* elles ne sont pas déterminées par la quantité de matière qui les porte. Sans perdre ou sans gagner de matière, *au moins de façon appréciable,* un bâton de verre peut porter des masses électriques extrêmement différentes.

23. **Une hypothèse sur la constitution de la matière.** — Mais on conçoit que cette distinction, toujours pratiquement importante, perdrait de son intérêt théorique si l'on était conduit à penser que le bâton de verre, à l'état neutre, contient déjà des quantités énormes d'électricité positive et d'électricité négative. C'est ce que supposait la vieille théorie dite *des deux fluides.* Je ne peux m'empêcher, dès maintenant, de faire observer que, sous l'impulsion de chercheurs au premier rang desquels on doit compter J.-J. Thomson et Lorentz, cette théorie précisée et complétée a repris une telle vitalité qu'il semble qu'elle va bientôt dominer la Physique tout entière.

Au lieu de considérer les fluides électriques comme *contenus* dans la matière, on admet qu'ils en sont inséparables, QU'ILS SONT LA MATIÈRE ELLE-MÊME. Ainsi l'univers matériel serait construit avec seulement deux substances primordiales. Toute charge électrique apparente serait formée par un excès, relativement très faible [1], de l'une de ces deux substances.

Nous pourrons voir, plus tard, quelles raisons amènent à attribuer à ces substances une structure granuleuse et à distinguer des CORPUSCULES positifs et négatifs, derniers éléments figurés de la matière. On tentera, dès lors, de prendre les propriétés élémentaires de ces corpuscules comme base de toute *explication* des phénomènes.

La loi de Coulomb exprime une de ces propriétés. En admettant (Lorentz) que deux charges m de même signe se repoussent

---

[1] Un gramme d'hydrogène neutre contiendrait environ 200 millions de coulombs, tant positifs que négatifs (J.-J. Thomson et Kaufmann).

un peu moins que ne s'attirent deux charges m de signe contraire, la différence étant d'ailleurs bien au-dessous de ce qu'on peut directement observer, on se trouve avoir *expliqué* l'attraction universelle, comme un résidu d'actions électriques. C'est pourquoi j'ai tenu à affirmer que la généralité absolue de la loi de Coulomb n'est démentie par aucun fait.

3° Forces magnétiques.

24. Faisons passer un *courant électrique* au voisinage d'une aiguille d'acier, puis interrompons le courant. L'aiguille n'a pu perdre ou gagner de matière; on constate de plus qu'elle n'est pas électrisée. Pourtant le poids de cette aiguille et les forces de contact qui la maintiennent immobile, ne s'équilibrent plus. Nous dirons, cette fois encore, que le corps est soumis à de nouvelles forces de seconde espèce, assujetties à équilibrer les forces de contact et le poids. Nous appellerons *forces magnétiques* et désignerons par la notation $\overrightarrow{F_M}$ les forces de cette nouvelle catégorie.

De façon générale, on reconnaîtra sans hésiter l'intervention de forces magnétiques à certains caractères constants, parmi lesquels je citerai la sensibilité extrême qu'elles manifestent à des changements dans la forme et la position de masses de fer placées au voisinage des corps étudiés.

On sait comment l'étude de longues tiges d'acier conduisit à la définition de *pôles magnétiques* grossièrement ponctuels, et comment, en suivant la même marche que pour les actions électriques, Coulomb put définir des *masses magnétiques*, positives et négatives, et montrer que *tout se passe comme si deux de ces masses agissaient l'une sur l'autre* avec une force donnée par l'équation

$$F_M = \chi_1 \frac{\mu_1 \mu'_1}{d^2}.$$

Je dois rappeler encore que toute matière où circulent des courants électriques, supposée placée dans un champ magnétique, est, de ce fait, soumise à certaines forces de seconde espèce statiquement mesurables, dont nous devrons encore dire qu'elles sont

des forces magnétiques. On sait comment on peut les prévoir exactement, par intégration le long des circuits, en appliquant l'hypothèse par laquelle Laplace exprima l'action d'un champ magnétique sur un élément de courant.

De là se déduit le célèbre théorème d'Ampère, suivant lequel le champ de force dû à un courant est précisément celui qui serait dû à un *feuillet magnétique* admettant le circuit du courant pour contour. Les masses magnétiques situées sur les deux faces du feuillet ne peuvent avoir aucun support matériel; elles n'ont même pas de situation fixée dans l'espace, car le contour seul du feuillet est connu, et sa forme est laissée arbitraire.

On acquiert ainsi l'impression que la notion de masse magnétique est moins l'expression d'une réalité qu'un artifice heureux qui facilite parfois beaucoup les calculs. Qu'on exprime ce point d'une manière ou d'une autre, il y a là une différence profonde entre les masses électriques et les masses magnétiques.

25. **Représentation géométrique d'un champ de force.** — Je rappelle par une simple allusion que, dans le cas de forces électriques, magnétiques ou de gravitation, on peut représenter d'un seul coup tout un champ de force au moyen d'un réseau de *lignes de force* et de *surfaces de niveau* plus resserrées là où la force du champ est plus grande, absolument comme on peut figurer les irrégularités d'un terrain sur une carte topographique, au moyen de lignes de plus grande pente et de lignes de niveau, plus resserrées là où la pente est plus forte. Cette représentation géométrique force l'attention à se porter non seulement sur les objets qui créent le champ de force, mais sur l'espace, vide ou non de matière, qui entoure ces objets. Nous ne tarderons pas à comprendre en quoi cette façon de voir est avantageuse.

4° Forces exercées par la lumière.

26. Je n'ai pas énuméré toutes les sortes de *forces de seconde espèce* que l'on peut, suivant les circonstances, et toujours en appliquant la méthode de mesure statique, définir comme agissant sur un corps maintenu en équilibre par rapport au sol. Laissant de côté les forces qui se manifestent dans les radiomètres de Crookes

et celles que peuvent exercer les rayons cathodiques, je voudrais au moins signaler l'existence de forces qui agissent sur un corps inégalement éclairé sur ses différentes faces, par exemple sur un corps opaque soumis au rayonnement solaire. Tout se passe alors comme si le corps était poussé par la lumière, dans le sens de la propagation de celle-ci. L'existence de cette poussée, prévue indépendamment et en conséquence de théories très différentes par Maxwell (1) et par Bartoli (2), a été récemment vérifiée par Lebedef (3). Il s'agit de forces très petites puisque 1^{m^2} de surface exposée normalement aux rayons solaires subit une répulsion inférieure à un milligramme-poids; mais il s'agit de forces proportionnelles à la surface, alors que la force d'attraction universelle est proportionnelle au volume : les forces de Maxwell-Bartoli pourront donc, au cas de poussières ténues, l'emporter sur les forces de gravitation (formation de la queue des comètes).

*
* *

DYNAMIQUE.

27. Jusqu'à présent, j'ai supposé que les corps étudiés sont fixes par rapport au sol. Cessons de nous astreindre à cette condition.

Rappelons, tout d'abord, quelques définitions de Cinématique :

Deux corps sont en repos, ou en mouvement, l'un par rapport à l'autre, suivant que leur position relative reste invariable, ou varie. Les expressions vicieuses de *repos absolu, mouvement absolu,* doivent être rejetées, et, quand on voit figurer dans une phrase les mots de *repos* ou de *mouvement,* on doit toujours se demander à quoi se rapporte ce repos ou ce mouvement.

De même, la trajectoire d'un mobile dépend absolument des axes auxquels on la rapporte : un point du pourtour d'une roue de voi-

---

(1) *Treatise on Electricity and Magnetism,* n° 792, 1873.

(2) *Sopra i movimenti prodotti dalla luce e dal calore.* Florence, 1876.

(3) *Ann. der Physik,* 4e série, t. VI, 1901, p. 433, et *Congrès intern. de Physique,* t. II, 1900, p. 133.

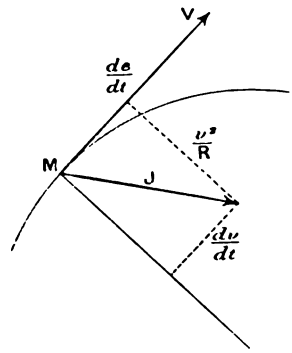
ture décrit une circonférence par rapport à la voiture, une cycloïde par rapport au sol.

Vitesse et accélération. — En tout point M de la trajectoire qui correspond aux axes choisis, la vitesse et l'accélération sont représentées par deux vecteurs définis de la manière suivante :

Le vecteur qui représente la vitesse $\vec{v}$ est tangent en M à la trajectoire, dirigé dans le sens du mouvement, et sa longueur est mesurée par la dérivée $\frac{de}{dt}$, par rapport au temps t, de l'espace e parcouru sur la trajectoire;

Le vecteur qui représente l'accélération $\vec{J}$ a, comme le précédent, son origine en M; il est situé dans le plan osculateur (¹) en M, du côté de la concavité de la trajectoire; sa direction et sa longueur sont définies par la condition que sa projection sur la tangente soit la dérivée $\frac{dv}{dt}$ de la vitesse par rapport au temps, et que

Fig. 5.



sa projection sur la normale principale soit le quotient $\frac{v^2}{R}$ du carré de la vitesse par le rayon de courbure (²).

(¹) Je rappelle que le plan osculateur en M à une courbe est la position limite d'un plan qui passe par la tangente en M et par un point de la courbe infiniment voisin de M; naturellement, dans le cas d'une courbe plane, le plan osculateur se confond avec le plan de la courbe.

(²) On voit que l'accélération $\vec{J}$ ne peut être nulle que dans le mouvement rectiligne et uniforme; si en effet ce vecteur est nul, ses projections $\frac{v^2}{R}$ et $\frac{dv}{dt}$ sont

Soient x, y, z les coordonnées du point M à l'instant t; on démontre aisément que les projections du vecteur vitesse sur les trois axes de coordonnées sont mesurées en grandeur et signe par les trois dérivées

$$\frac{dx}{dt}, \quad \frac{dy}{dt}, \quad \frac{dz}{dt},$$

et de même les projections du vecteur accélération par les trois dérivées secondes

$$\frac{d^2x}{dt^2}, \quad \frac{d^2y}{dt^2}, \quad \frac{d^2z}{dt^2}.$$

On pourra, si on le préfère, définir par ces propriétés la vitesse et l'accélération.

28. Un entraînement rectiligne et uniforme ne change pas l'accélération. — Enfin, nous aurons besoin de savoir que le vecteur qui définit l'accélération relativement à certains axes de coordonnées reste le même, c'est-à-dire occupe la même situation dans la configuration que forme l'univers à l'instant considéré, lorsqu'on rapporte le mouvement à tout autre système d'axes entraîné par rapport au premier d'un mouvement de translation rectiligne et uniforme. Ce vecteur ne reste pas le même pour tout autre mouvement d'entraînement (¹).

LA LOI D'INERTIE (PREMIÈRE APPROXIMATION).

29. Force centrifuge. — Nous allons maintenant expliquer, par approximations successives, comment on peut atteindre à une solution *simple* du problème de la recherche des forces de seconde espèce appliquées à un corps, dans le cas général où ce corps est animé d'un mouvement quelconque par rapport au sol.

Considérons, d'abord, un cas particulier intéressant. Un corps M est suspendu par un fil à un point A d'un volant horizontal, mobile

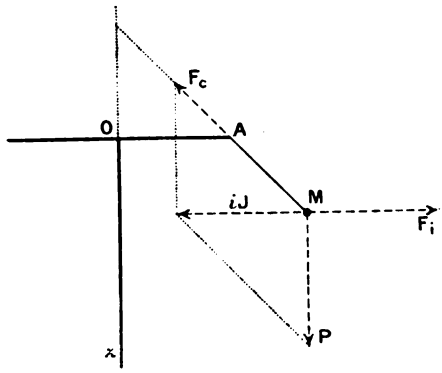
---

nulles; R est donc infini (trajectoire rectiligne) et la vitesse est constante (mouvement uniforme).

(¹) Il nous est d'ailleurs inutile de démontrer en détail ce *théorème*, car sa démonstration n'exige aucune notion nouvelle et n'introduit par suite aucune difficulté.

autour de l'axe Oz (*fig.* 6). Quand ce volant est en repos, le fil est vertical, et, au sens où nous l'avons expliqué (n° 12), le poids du corps et la force de contact qui lui est appliquée par le fil s'équilibrent. Mais, si l'on communique au volant un mouvement de rotation uniforme autour de son axe, le fil cesse d'être vertical, sa tension grandit, et l'on constate qu'après un certain temps de régime variable, il se réalise un *équilibre relatif,* le fil ayant pris

Fig. 6.



une tension de grandeur constante, dont la direction coupe l'axe Oz en un point fixe (¹) et garde, par suite, une inclinaison constante. Les mesures mêmes qui permettent d'affirmer l'existence de cet équilibre relatif donnent, en grandeur et direction, la force de contact $\vec{F_c}$ que je puis donc supposer connue. On constatera ainsi que le vecteur qui représente cette force et le vecteur poids sont exactement équilibrés par un vecteur *horizontal* $\vec{F_i}$ appliqué en M, dont la direction coupe l'axe Oz, et dont le sens est tel que, pour le décrire à partir de M, il faut s'éloigner de cet axe. Par définition (n° 14) ce vecteur représente une force de seconde espèce. On désigne ordinairement cette force par le nom de *force centrifuge.*

On a, d'ailleurs, coutume de dire que la force centrifuge est une force *fictive,* au lieu que la pesanteur est une force *réelle.*

(¹) En toute rigueur, ceci n'aura lieu que dans le vide; mais, pour de faibles vitesses, l'air ne sera pas gênant.

C'est là une convention de langage qui ne me paraît pas justifiée. Reprenons l'analyse qui nous a conduits à définir le poids d'un corps (n° 12) et supposons qu'on remplace le corps donné par une carapace rigide et infiniment mince, ayant la forme de ce corps. Rien ne sera changé au mouvement et à l'état du fil AM, si l'on attache à cette carapace deux fils tendus l'un verticalement, l'autre horizontalement (¹), de manière à lui appliquer précisément les forces représentées par $\vec{P}$ et par $\vec{F_i}$. L'influence du corps donné se trouve donc équivalente à celle de ces deux fils : *tout se passe comme si ces fils existaient*. Mais l'un n'est pas plus réel que l'autre (²).

L'introduction d'une force de seconde espèce n'a d'intérêt que si les phénomènes obéissent à des lois telles que le vecteur qui représente cette force puisse être aisément calculé. Tel est le cas pour la force centrifuge : détaillons ce point important.

Il est déjà remarquable que cette force rencontre l'axe de rotation et lui soit perpendiculaire. Mais l'expérience montre de plus que si ω désigne la vitesse angulaire de rotation et r le rayon de la circonférence décrite par le corps donné, la force centrifuge vérifie l'équation

$$F_i = i\omega^2 r,$$

i désignant une constante caractéristique du corps; nous appellerons cette constante le *coefficient d'inertie* du corps.

L'équation qui précède peut se mettre sous une autre forme. Calculons l'accélération du mobile par rapport au sol : la trajectoire est la circonférence de rayon r décrite d'un mouvement uniforme, la composante tangentielle $\frac{dv}{dt}$ de l'accélération est donc constamment nulle, et cette accélération se réduit à la composante

(¹) Cela se fera très facilement en attachant les autres extrémités de ces fils à deux points convenables d'un certain solide lié rigidement à l'axe et tournant avec lui.

(²) Dira-t-on que du moins le vecteur poids correspond à une déformation de l'éther, non directement perçue par nos sens et *réelle* pourtant? Nous répondrons alors que l'existence d'une accélération relativement aux axes de Galilée (et par suite le vecteur $\vec{F_i}$ qui est égal à $-i\vec{J}$, comme nous allons le voir) correspond à une déformation dans le sillage électromagnétique du corps en mouvement (nos 23 et 79). Ainsi le vecteur force centrifuge représente une perturbation de l'éther, aussi bien que le vecteur poids.

normale $\frac{v^2}{r}$; or on a évidemment

$$v^2 = (\omega r)^2,$$

et, par suite,

$$\frac{v^2}{r} = \omega^2 r.$$

On a donc, en valeur absolue,

$$F_i = iJ,$$

et, si l'on tient compte du fait que le vecteur accélération est dirigé vers le centre de courbure en sens contraire de la force centrifuge, on a

$$\vec{F}_i = -i\vec{J}.$$

Or le vecteur $(-i\vec{J})$ garde un sens alors même que le mouvement devient quelconque; il est naturel de rechercher s'il continue alors à jouer le rôle de force de seconde espèce.

30. Forces d'inertie. — Il en est effectivement ainsi. Supposons pour fixer les idées que, lorsqu'un certain point matériel M est en équilibre dans la position H, le poids $\vec{P}$ de ce corps suffise à équilibrer les forces de contact qui lui sont appliquées, comme c'est le cas général (n° 12). Alors, si le même point matériel, en mouvement cette fois, passe en H avec une vitesse et dans une direction quelconque, mais en ayant par rapport au sol une accélération représentée par un vecteur fixé $\vec{J}$, et si $\vec{F}_c$ représente les forces de contact, qui, à cet instant, agissent sur M, l'expérience prouve, au moins de façon approximative, que l'on a

$$\vec{F}_c + \vec{P} + (-i\vec{J}) = 0,$$

i désignant la constante, caractéristique du corps, que nous avons appelée *coefficient d'inertie*.

Le vecteur $\vec{P}$ et le vecteur $\vec{F}_i = (-i\vec{J})$ équilibrent donc les forces de contact. De même que l'on convient de dire que le corps est sollicité par une force représentée par P, de même on doit accepter de dire que le corps est sollicité par une force représentée par

$$\vec{F}_i = (-i\vec{J}).$$

Cette force est la *force d'inertie* qui agit sur le corps à l'instant considéré.

Passons à un cas un peu plus compliqué. Supposons que le corps M porte une masse électrique μ. Soit μ' une charge portée par un corps M′ qui, à l'instant où M passe en H, se trouve situé en H′; soit d la distance HH′. Construisons le vecteur qui a H pour origine, HH′ pour direction, $\chi \frac{\mu\mu'}{d^2}$ pour grandeur [1], et un sens qui ira de H vers H′ ou de H′ vers H suivant que μ et μ' seront de signe contraire ou de même signe; appelons $\overrightarrow{F_E}$ la résultante de tous les vecteurs ainsi construits en nous laissant guider par l'idée encore vague que la loi de Coulomb garde son intérêt dans le cas de mouvements des charges électriques. Nous trouverons qu'en définitive, quelles que soient les conditions, on a

$$\overrightarrow{F_c} + \overrightarrow{P} + \overrightarrow{F_E} + \overrightarrow{F_i} = 0,$$

$\overrightarrow{F_i}$ étant encore défini comme produit du vecteur $(-\overrightarrow{J})$ par le nombre fixe i.

Plus généralement, nous trouverons que les différentes forces de seconde espèce, calculées dans l'état de mouvement comme dans l'état de repos par application des lois de Newton, de Coulomb, de Laplace, de Maxwell, etc., conservent leur intérêt, et nous serons conduits à l'équation symbolique

$$\overrightarrow{F_c} + \overrightarrow{P} + \overrightarrow{F_A} + \overrightarrow{F_E} + \overrightarrow{F_M} + \overrightarrow{F_L} + \ldots + \overrightarrow{F_i} = 0 \text{ [2]},$$

dans laquelle F_i désigne toujours le produit du vecteur $(-\overrightarrow{J})$ par une constante caractéristique du corps.

Cette équation donne une première forme de la loi d'inertie que j'énoncerai de la manière suivante :

---

(1) La constante χ a été définie au n° 22.

(2) J'ai laissé place dans cette équation à des forces de seconde espèce encore inconnues; si elles n'étaient même pas soupçonnées, cette précaution n'aurait pas d'intérêt. En fait, il est fort vraisemblable que dans l'équation générale doit figurer au moins un vecteur qui ne représente pas une force d'inertie, et pourtant n'intervient que dans le cas de mouvement. Je fais ici allusion à la force de seconde espèce, qui, suivant les idées de J.-J. Thomson, agit sur un point *matériel* électrisé en mouvement dans un champ magnétique, proportionnellement à la *vitesse* de ce point. C'est là évidemment une force d'un type très différent de ceux ici examinés.

Loi d'inertie. — *En chaque point de la trajectoire que décrit un point matériel par rapport au sol, il y a équilibre entre les vecteurs qui représentent : les forces de contact, le poids, les différentes forces de seconde espèce qui se calculent par application des lois de Newton, de Coulomb, de Laplace, etc., et la force d'inertie.*

Il paraît inutile d'insister sur l'importance évidente de cette loi et sur la facilité avec laquelle elle se prête à la prévision des phénomènes. Par exemple, on pourra prévoir avec exactitude la trajectoire d'un corps donné au travers d'un champ de force donné pourvu que l'on connaisse la position et la vitesse initiales du point.

31. Chute des corps. — Nous retrouverons ainsi la loi de la chute des corps dans le vide, cas particulier de la loi d'inertie, et qui, en réalité, la suggéra (Galilée). Si, en effet, le corps est dans le vide, $\vec{F}_c$ devient nul, et, dans le cas ordinaire, il reste simplement

$$\vec{P} + \vec{F}_i = 0,$$

ou, ce qui revient au même,

$$\vec{P} = i\vec{J}.$$

Or, dans un espace restreint, comme est l'intérieur d'un édifice, $\vec{P}$ est constant en grandeur, sens et direction; il en sera donc de même du vecteur $\vec{J}$; si donc le corps est abandonné dans le vide sans vitesse initiale, il *tombera* d'un mouvement rectiligne et uniformément accéléré (¹). Ceci nous donnerait à la rigueur un moyen pratique pour mesurer le coefficient d'inertie, par application de l'équation précédente.

Mais une seconde loi de la chute des corps vient rendre cette mesure inutile : je veux parler de la loi bien connue suivant

(¹) Je ne peux m'empêcher de dire à ce propos que la démonstration *élémentaire* par laquelle on prétend établir *directement* qu'*une force constante imprime à un point matériel un mouvement uniformément accéléré*, me paraît seulement un inutile effort pour transformer en vérité rationnelle une vérité purement expérimentale.

laquelle *deux corps quelconques tombent également vite dans le vide* (¹).

Cette loi ne peut pas être déduite de la loi d'inertie, et nous conduit à un résultat d'importance capitale.

32. L'inertie d'un corps est proportionnelle à sa masse. — Soient P, P′ les poids de deux corps; soient i, i' leurs coefficients d'inertie; laissons-les tomber en un même lieu, dans le vide : ils restent accolés l'un à l'autre, donc possèdent la même accélération constante J, qui doit vérifier les deux équations

$$P = i\,J,$$
$$P' = i'\,J.$$

Divisant membre à membre, on obtient

$$\frac{P}{P'} = \frac{i}{i'}.$$

Mais (n° 16) le rapport $\frac{P}{P'}$ est égal au rapport $\frac{m}{m'}$ des masses des deux corps, et l'on a donc

$$\frac{i}{i'} = \frac{m}{m'}.$$

Les coefficients d'inertie de deux corps sont entre eux comme les masses de ces corps.

Au contraire, le coefficient d'inertie d'un corps n'a aucun rapport *appréciable* avec la charge électrique portée par ce corps : cette charge peut varier énormément sans que l'inertie varie *sensiblement*. Mais cette indépendance peut n'être qu'apparente. Si l'on admet l'hypothèse corpusculaire (n° 23) on est conduit à penser que l'inertie d'un objet est exactement proportionnelle à la quantité d'électricité, tant positive que négative, qui constitue cet objet, quantité au regard de laquelle la charge apparente est toujours très petite.

Si nous nous souvenons que, d'après la loi de Newton, les attractions exercées par deux masses m et m' sur une troisième sont, comme les inerties, dans le rapport $\frac{m}{m'}$, nous comprendrons que la

(¹) Galilée, puis Newton.

loi précédente exprime un lien très remarquable entre l'inertie et l'attraction universelle, en sorte qu'on peut espérer que tout progrès dans la théorie ou la connaissance de l'une de ces propriétés s'accompagnera d'un progrès relatif à l'autre propriété.

Puisque l'inertie est proportionnelle à la masse et qu'il y a conservation de la masse, il y a aussi *conservation de l'inertie :* le coefficient d'inertie d'un système assujetti seulement à ne pas perdre et à ne pas gagner de matière (n° 15) reste indépendant des modifications subies par le système.

33. Choix d'unités. — Considérons de nouveau l'équation

$$\frac{i}{i'} = \frac{m}{m'}.$$

Nous pouvons prendre pour masse m' de comparaison l'unité de masse (soit le gramme dans le système C. G. S.). D'autre part, une fois l'unité d'accélération déterminée (n° 27) par les unités de longueur et de temps, nous pourrons choisir l'unité de force de façon que l'inertie $i' = \frac{P'}{J}$ de l'unité de masse soit aussi égale à l'unité [1]; dans le système C.G.S., l'unité ainsi choisie est la *dyne* [2].

En d'autres termes, on convient de faire correspondre le nombre 1 à la force d'inertie qui agit sur un gramme animé de l'unité d'accélération; toute force de seconde espèce *ou toute force de contact* qui équilibrera cette force d'inertie sera dès lors aussi mesurée par 1. Observons, incidemment, que l'unité de tension se trouve dès lors déterminée comme tension du fil exerçant l'unité de force sur un point matériel. De même, l'unité de pression se trouve déterminée comme pression du fluide exerçant l'unité de force sur

---

[1] Ce choix de l'unité de force détermine la constante k de la loi de Newton, puisque les unités de masse et de longueur sont déjà choisies. On trouve, en unités C.G.S.,

$$k = 6{,}70.10^{-8}.$$

[2] A Paris, l'accélération J prise par un gramme en chute libre est voisine de 981 unités C.G.S. d'accélération; puisqu'on veut

$$\frac{P'}{J} = 1,$$

il faut que

$$P' = 981 :$$

le poids d'un gramme, à Paris, est donc voisin de 981 dynes.

l'unité de surface de paroi. Dans le système C. G. S., cette unité de pression est la barye [1].

Une fois l'unité de force choisie comme on vient de l'indiquer, l'égalité

$$\frac{i}{i'} = \frac{m}{m'}$$

devient

$$i = m,$$

en sorte que les inerties sont numériquement égales aux masses, et que l'équation générale

$$\overrightarrow{F_i} + i\,\overrightarrow{J} = 0,$$

devient

$$\overrightarrow{F_l} + m\,\overrightarrow{J} = 0.$$

34. J'ai supposé jusqu'ici tous les mouvements rapportés au sol. Dans ces conditions, la loi d'inertie n'est pas tout à fait exacte. De façon plus précise, et comme il résulte, par exemple, de la discussion des observations relatives au *pendule*, le vecteur poids en un lieu donné n'est pas tout à fait parallèle au vecteur accélération; de même, pour un corps donné, le rapport des longueurs de ces deux vecteurs n'est pas tout à fait indépendant du lieu choisi, mais peut subir des variations atteignant $\frac{1}{300}$ de sa valeur moyenne; par là même, le coefficient d'inertie ne se trouve pas défini avec une précision parfaite.

Mais il est possible d'atteindre à une loi rigoureuse, dont l'énoncé précédent donne seulement une expression approchée.

LA LOI D'INERTIE (DEUXIÈME APPROXIMATION).

35. **Choix d'un système de référence.** — Nous avons rapporté les mouvements au sol, c'est-à-dire à la Terre, considérée comme étant un corps de forme invariable. Or le choix de la Terre comme système de référence peut bien être commode, mais ne s'impose nullement. Nous pouvons donc espérer qu'un choix plus

---

[1] Pratiquement, suivant une proposition de Ch.-Ed. Guillaume, adoptée au Congrès de Physique de Paris (1900), on comptera en mégabaryes. Nous nous conformerons à cette proposition. La mégabarye (ou atmosphère C.G.S.) est égale à 10^6 baryes, c'est-à-dire à *une atmosphère* $\times \frac{76}{76}$.

heureux nous conduise à la connaissance d'une loi semblable en ses grands traits à celle que l'on vient d'énoncer, mais rigoureusement exacte. Montrons que l'on peut obtenir un tel résultat en se laissant guider par une induction rationnelle.

Les expériences qui nous ont permis d'énoncer la loi d'inertie ont nécessairement été faites au voisinage de la surface de la Terre. Mais nous sommes persuadés, à tort ou à raison, que ces expériences *réussiraient* en toute région de l'espace. Par exemple, nous sommes persuadés qu'on pourrait changer la trajectoire d'un morceau de fer au moyen d'un aimant, sur Mars aussi bien que sur la Terre. Nous désirons donc trouver une loi qui nous renseigne sur les mouvements relatifs de la matière, non seulement près de la Terre, mais dans tout l'espace.

On ne voit plus dès lors aucune raison pour rapporter les mouvements à la Terre plutôt qu'à un autre astre; et il paraîtra peu vraisemblable qu'on ait précisément fait le choix le plus habile en prenant un système d'axes entièrement défini par la Terre *toute seule.*

36. **Axes de Foucault.** — Or, on sait que la Terre tourne sur elle-même d'un mouvement uniforme par rapport à l'ensemble des étoiles.

On simplifiera déjà beaucoup l'immense majorité des trajectoires, par exemple les trajectoires des planètes, si on les définit par rapport à la configuration invariable que forment des axes issus du centre de la Terre et passant par les différentes étoiles. Prenons donc cette configuration pour système de référence et voyons si cela nous conduit à une *retouche heureuse* de la loi d'inertie.

Considérons d'abord le cas d'un point matériel M (*fig.* 7) fixé à la surface de la Terre. Soient ω la vitesse angulaire de la Terre, r la distance de M à l'axe de rotation; le point M a relativement aux axes choisis l'accélération $\omega^2 r$. Laissons-nous alors guider par l'*hypothèse* que le cas étudié ici est au fond analogue à celui du volant plus haut considéré (n° 29).

On a *rigoureusement,* en conséquence des lois qui définissent le poids (n° 12),

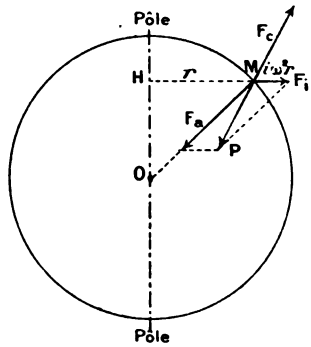
$$\vec{F_c} + \vec{P} = 0,$$

et, par suite, quel que puisse être i,

$$\vec{F_c} + (\vec{P} + i\omega^2 \vec{r}) - i\omega^2 \vec{r} = 0 \qquad (\vec{r} = \vec{MH}).$$

Nous admettrons que pour une certaine valeur constante de i, très voisine de la valeur déjà assignée [avec un certain jeu (n° **34**)] au coefficient d'inertie de M, le vecteur $(\vec{P} + i\omega^2 \vec{r})$ désigne en tout lieu le *poids vrai,* c'est-à-dire la résultante $\vec{F_A}$ des forces d'attrac-

Fig. 7.



tion exercées sur la masse M d'après la loi de Newton, par les différentes masses de la Terre (n° **18**). Alors l'équation symbolique précédente s'écrit :

$$\vec{F_c} + \vec{F_A} + (-i\vec{J}) = 0,$$

$\vec{J}$ étant l'accélération de M dans le nouveau système d'axes.

Comme cette équation garde un sens quand M se meut par rapport à la Terre, nous serons, de plus, portés à supposer qu'elle reste alors applicable.

Et en effet l'équation ainsi atteinte se trouve mieux vérifiée que celle d'abord donnée, car cette fois, au degré de précision des mesures, aucune des expériences jusqu'ici faites à la surface de la Terre ne met plus la loi en défaut. La plus instructive de ces expériences est sans doute celle du pendule de Foucault. C'est pourquoi j'appellerai *axes de Foucault* les axes ici considérés.

En d'autres termes :

A un point matériel donné correspond un nombre constant i, tel que, en tout point de la surface du globe, au degré de pré-

cision des mesures, les trois vecteurs

$$\vec{F_c}, \quad (\vec{P} + i\omega^2 \vec{r}) \quad \text{et} \quad (-i\vec{J})$$

s'équilibrent exactement, $\vec{J}$ désignant l'accélération du point relativement aux axes de Foucault.

Ceci est la loi; l'hypothèse est que

$$(\vec{P} + i\omega^2 \vec{r})$$

représente l'attraction newtonienne $\vec{F_A}$ de la Terre sur le corps.

Ainsi l'échec partiel de la première loi proposée tenait à deux raisons : le système de référence était maladroitement choisi, et, d'autre part, il est avantageux, au point de vue de la simplicité, de décomposer le vecteur P en deux vecteurs dont l'un représente une attraction newtonienne, et l'autre une force d'inertie (*fig.* 7).

37. Axes de Galilée. — Nous nous rendons bien compte, au reste, que les nouveaux axes choisis sont encore trop particuliers, trop dépendants de la Terre, mais nous entrevoyons la loi :

Il y aura un système d'axes vis-à-vis duquel l'équation symbolique

$$\vec{F_c} + \vec{F_A} + \vec{F_E} + \ldots + (-i\vec{J}) = 0$$

sera rigoureusement vérifiée à chaque instant, dans tout l'espace, i étant une constante pour chaque point matériel.

Le vecteur $(-i\vec{J})$ définira la force d'inertie $\vec{F_i}$ appliquée au point matériel.

Pour abréger, et en souvenir de celui qui, le premier, entrevit la loi d'inertie, j'appellerai ces axes, encore hypothétiques, *axes de Galilée.*

Observons de suite que, si l'on trouve un tel système d'axes, on sera sûr que tout autre système d'axes animé par rapport au premier d'un mouvement de translation rectiligne et uniforme sera également un système d'axes de Galilée, car en passant de l'un à l'autre l'accélération $\vec{J}$ ne change pour aucun point (n° 28).

38. Dans le vide, $\vec{F_c}$ est forcément nul; de plus, en général, $\vec{F_E}$, $\vec{F_M}$, ... sont nuls ou très petits, et il doit rester, relativement à

des axes de Galilée,

$$\overrightarrow{F_A} = i\,\overrightarrow{J}.$$

Je regarderai comme rigoureuse la seconde loi donnée au n° 31, généralisée comme il suit :

Deux points matériels, abandonnés dans le vide, l'un auprès de l'autre, et sans vitesse relative, restent accolés l'un à l'autre dans leur évolution ultérieure.

Ces deux points ont donc dans tout système d'axes une même trajectoire, d'ailleurs dépendante du système, et, à chaque instant, une même accélération. Soit $\overrightarrow{J}$ leur accélération commune relativement à des axes de Galilée; on aura, désignant par $\overrightarrow{F_A}$, $\overrightarrow{F'_A}$ les forces de gravitation exercées sur ces points,

$$\overrightarrow{F_A} = i\,\overrightarrow{J},$$
$$\overrightarrow{F'_A} = i'\,\overrightarrow{J},$$

et, par suite, divisant membre à membre,

$$\frac{i}{i'} = \frac{F_A}{F'_A}.$$

Or ce dernier rapport, d'après la loi de Newton (n° 18) est forcément égal à $\frac{m}{m'}$. Si donc il existe des axes de Galilée, définissant avec une rigueur parfaite l'inertie d'un corps, *cette inertie sera rigoureusement proportionnelle à la masse* (¹). Dès lors, comme on l'a expliqué (n° 33), on pourra, par un choix convenable d'unités, obtenir l'égalité numérique

$$i = m.$$

39. **Système de référence défini par le centre de gravité du système solaire et par les étoiles.** — Admettons toujours qu'il y a des axes de Galilée et soient choisies les unités de façon que, pour tout corps, $i = m$. On doit alors avoir, pour chacun des astres du système solaire,

$$\overrightarrow{F_A} = m\,\overrightarrow{J},$$

(¹) Nous avons déjà atteint à cet énoncé (n° 32); mais il pouvait n'être qu'approximativement exact (n° 34).

et, pour l'ensemble de ces astres,

$$\Sigma \overrightarrow{F_A} = \Sigma m \overrightarrow{J}.$$

Il n'est pas évident, mais il paraît vraisemblable que les vecteurs $\overrightarrow{F_A}$ dus aux étoiles, qui sont extrêmement éloignées, s'annulent dans leur ensemble; nous l'admettrons; reste seulement à considérer les vecteurs $\overrightarrow{F_A}$ dus aux différents astres du système solaire, pris deux à deux; or ces vecteurs sont deux à deux égaux et contraires (n° 18); il reste donc

$$\Sigma m \overrightarrow{J} = 0,$$

c'est-à-dire (n° 27), projetant sur les axes de coordonnées,

$$\Sigma m \frac{d^2x}{dt^2} = 0, \qquad \Sigma m \frac{d^2y}{dt^2} = 0, \qquad \Sigma m \frac{d^2z}{dt^2} = 0,$$

et, par suite,

$$\Sigma mx = at + a', \qquad \Sigma my = bt + b', \qquad \Sigma mz = ct + c',$$

en désignant par a, a', b, b', c, c' des constantes.

Posons $M = \Sigma m$; il existe forcément, à chaque instant t, un point dont les coordonnées X, Y, Z sont définies par les équations

$$MX = \Sigma mx, \qquad MY = \Sigma my, \qquad MZ = \Sigma mz;$$

d'autre part, un théorème de géométrie démontre, et nous pouvons donc admettre sans crainte d'introduire aucune hypothèse, qu'un tel point occupe à chaque instant dans la configuration que forme le système une position parfaitement fixée et indépendante des axes qui servent à le définir : c'est le *centre de gravité* du système à l'instant considéré.

Dans le cas du système solaire, les coordonnées X, Y, Z vérifiant les équations

$$MX = at + a', \qquad MY = bt + b', \qquad MZ = ct + c',$$

le centre de gravité devra se mouvoir d'un mouvement rectiligne et uniforme relativement aux axes de Galilée, supposés existants.

Or, une translation rectiligne et uniforme ne change pas les accélérations (n° 28); nous pouvons donc prendre le centre de gravité du système solaire pour origine d'un système d'axes de Ga-

lilée, si de tels axes existent. Reste à définir la direction de ces axes; nous essaierons les directions définies par trois étoiles. Nous obtiendrons ainsi un système d'axes que j'appellerai, pour abréger, *axes de Newton*. Que la loi d'inertie soit rigoureuse ou non, ces derniers axes sont définis sans ambiguïté; de plus, on conçoit qu'il y a des chances pour que la loi d'inertie soit mieux vérifiée pour de tels axes que pour les axes de Foucault, que nous avons tout à l'heure considérés, et qui laissaient encore à la Terre un rôle privilégié.

40. **Détermination effective des axes de Newton.** — Mais il ne suffit pas que les axes de Newton soient logiquement définis, il faut pouvoir effectivement les déterminer afin de voir s'ils possèdent la propriété qui doit définir des axes de Galilée.

Il faut donc pouvoir calculer la position du centre de gravité du système solaire; cela exige qu'on détermine les positions relatives des différents astres qui le forment, ce qui n'offre pas de difficulté de principe; mais cela exige aussi que l'on connaisse au moins les rapports de leurs masses, et ceci est plus compliqué. On y arrivera par approximations successives; sans pouvoir entrer dans le détail, voici quelques indications sur une marche *possible*.

On admettra d'abord que le centre de gravité G du système solaire ne peut être loin du centre S du Soleil, et que trois axes auxiliaires issus de S et passant par trois étoiles sont approximativement des axes de Galilée.

Soit alors m une planète quelconque. L'observation donne, à chaque instant, l'accélération $\vec{J}$ de cette planète relativement aux axes auxiliaires, et l'on doit avoir, approximativement,

$$\vec{F_A} = m\vec{J},$$

c'est-à-dire, toujours en n'oubliant pas qu'il s'agit d'une égalité vectorielle,

$$km\left(\sum \frac{\vec{m'}}{r^2}\right) = m\vec{J}.$$

Un nombre fini d'observations donneront donc assez d'équations pour déterminer les différentes masses m'. Si d'ailleurs on multipliait ces observations, on verrait que les équations ne sont pas concordantes, mais que les premières valeurs calculées vérifient

toujours approximativement les observations ultérieures. Ces valeurs donnent, en première approximation, les masses cherchées [1].

On pourra, dès lors, calculer la position approximative du centre de gravité; on définira ainsi un point G_1, probablement plus proche de la position exacte G que ne l'est le centre S du Soleil. On rapportera alors les mouvements à trois axes issus de G_1 et passant par trois étoiles; on déterminera de nouvelles valeurs approchées des masses des planètes et du Soleil, par la condition de vérifier les équations du type

$$km\left(\sum \frac{\overrightarrow{m'}}{r^2}\right) = m\overrightarrow{J},$$

et l'on verra si ces nouvelles valeurs concordent avec *toutes les observations possibles*.

On conçoit que, suivant cette marche *ou une marche logiquement équivalente*, on puisse arriver à définir un système de référence invariablement lié aux axes de Newton, et vis-à-vis duquel la loi que résume l'équation

$$\overrightarrow{F_A} = m\overrightarrow{J}$$

se trouve rigoureusement vérifiée, au degré de précision des mesures astronomiques.

Les astronomes ont effectivement atteint ce résultat.

41. Principe d'inertie. — A la vérité, l'équation qui précède est seulement un cas particulier de l'équation générale

$$\overrightarrow{F_c} + \overrightarrow{F_A} + \overrightarrow{F_E} + \overrightarrow{F_M} + \overrightarrow{F_L} + \ldots + \overrightarrow{F_i} = 0.$$

mais l'extrême précision de cette vérification particulière nous donne confiance dans les hypothèses qui nous ont guidés, et, à défaut d'une vérification plus générale, nous autorise à admettre le *principe* fondamental que j'énoncerai comme il suit :

---

[1] Naturellement, pour avoir m, il faudra étudier la marche d'une seconde planète. Comme on sait, les calculs seront très simplifiés pour les planètes pourvues de satellites.

Il existe un système de référence possédant la propriété suivante :

Soit $\vec{J}$ l'accélération dans ce système d'un point matériel quelconque de masse m, et convenons de dire que le vecteur $(-m\vec{J})$ représente la force d'inertie appliquée à ce point matériel.

Il y a équilibre à chaque instant entre les vecteurs qui représentent : les forces de contact; les forces calculables par les lois de Newton, Coulomb, Laplace, etc.; et la force d'inertie.

Dès lors que l'on connaît un tel système, on en connaît une infinité, assujettis à cette seule condition que le mouvement relatif de deux quelconques d'entre eux soit un mouvement de translation rectiligne et uniforme (n° **28**). Au degré actuel de précision des mesures, les axes de Newton nous donnent l'un de ces systèmes.

Le lecteur a reconnu, dans l'énoncé précédent, le *principe de d'Alembert.*

Je me suis efforcé, dans cette analyse, de distinguer soigneusement ce qui est convention de langage et ce qui est fait d'expérience. On pourrait peut-être exprimer de bien des manières le principe d'inertie, et la forme à laquelle on s'est arrêté d'un commun accord, pour être probablement la plus simple, n'a rien de nécessaire. Ce qui est nécessaire, ce qui est essentiel au point de vue expérimental, sans impliquer aucun choix d'axes, tient sans doute en ceci :

Étant connues, à un certain instant, les positions et les vitesses relatives des points matériels qui forment l'Univers, on a les éléments nécessaires pour déterminer la configuration formée par ces points à tout instant ultérieur ou antérieur.

42. Égalité de l'action et de la réaction. — Le principe de d'Alembert s'appliquant à tous les points d'un système matériel *quelconque,* il en résulte que tous les vecteurs représentant des forces appliquées aux différents points de ce système s'équilibrent dans leur ensemble.

Il est évident qu'on aura encore un système de vecteurs en

équilibre en supprimant dans cet ensemble tous les vecteurs qui sont deux à deux égaux et opposés.

Par exemple, m et m' étant deux masses du système, nous pourrons supprimer les deux vecteurs égaux et opposés, de valeur commune $k\frac{mm'}{r^2}$, qui sont appliqués à ces deux masses. Faisant ainsi toutes les réductions possibles, *et négligeant les forces de Maxwell-Bartoli* (n° 26), on obtient sans difficulté la proposition suivante, où l'on pourra voir l'énoncé général du *principe de l'égalité de l'action et de la réaction :*

Pour tout système matériel, il y a équilibre à chaque instant entre les vecteurs qui représentent : les forces de contact appliquées à la périphérie du système; les forces que détermine, par application des lois de Newton, de Coulomb et de Laplace, la considération des corps étrangers au système; et les forces d'inertie. Cela donne six conditions nécessairement vérifiées à chaque instant.

Si le système est isolé dans le vide, et si les actions correspondant aux corps étrangers donnent une somme nulle, comme nous l'avons admis dans le cas du système solaire, on retrouve, généralisée, la proposition établie (n° 40) pour ce système :

Le centre de gravité se meut, par rapport à des axes de Galilée, d'un mouvement rectiligne et uniforme.

Ces propositions, très importantes, n'ont pas la généralité qu'on leur a attribuée jusqu'à ces derniers temps [1]. L'existence des forces de Maxwell-Bartoli suffit à les mettre en défaut, comme il me paraît résulter du raisonnement suivant :

D'abord, il semble bien vraisemblable qu'un corps lumineux (et tout corps est lumineux, d'une lumière visible ou invisible) qui, bien entendu, aura éprouvé une poussée dans le sens d'un recul, en émettant des ondes lumineuses, reste après cela indifférent au sort ultérieur de ces ondes et ne subit aucune pression quand, au loin, elles rencontrent quelque obstacle.

Ceci posé, considérons deux corps relativement voisins l'un de

---

[1] Lire, dans le *Livre Jubilaire* dédié à Lorentz (Leyde, 1901), la discussion très approfondie donnée par M. H. Poincaré.

l'autre, mais infiniment éloignés de toute autre matière : une application trop hâtive du principe de l'égalité de l'action et de la réaction ferait dire que leur centre de gravité possède, par rapport aux axes de Galilée, un mouvement de translation rectiligne et uniforme; pourtant, si l'un d'eux est plus chaud que l'autre, il le repoussera plus violemment, grâce aux ondes qu'il émet, qu'il n'en sera repoussé, et l'on n'aura pas un mouvement de translation. De même, si un corps isolé, animé d'un tel mouvement, rencontre un train d'ondes perdues dans l'espace, le mouvement cessera d'être uniforme sans que nulle part ailleurs il survienne de modification dans le mouvement d'un autre corps.

Il est bien certain que de semblables perturbations seront négligeables pour des corps de grandes dimensions; mais elles pourront devenir très importantes (n° 26) pour des corps microscopiques, tels que les poussières cosmiques, et par conséquent, peut-être, en raison de leur nombre immense, pour une partie notable de l'Univers matériel.

*
* *

L'ÉTHER.

43. Théories de l'action à distance et de l'action du milieu. — Considérons un point matériel situé dans le vide. D'après le principe d'inertie, l'accélération de ce point à un instant t dépend, pour une part exactement calculable, de la position *au même instant* de tout autre point matériel, sans qu'il soit nécessaire de rien savoir sur les positions antérieures de ce point. C'est là ce que l'on nomme une *action à distance*.

Les contemporains de Newton imaginaient sans difficulté de pareilles actions; nous déclarons aujourd'hui qu'elles sont incompréhensibles : il vaudrait mieux nous borner à dire que nous n'y croyons plus. Nous ne croyons plus qu'un système matériel quelconque soit capable de donner un renseignement certain sur une région de l'espace où il ne se trouve pas, et nous disons qu'il nous renseigne seulement sur *l'action du milieu,* vide ou non de matière, où il se trouve plongé. Si nous constatons, par exemple, que, de deux plaques photographiques d'abord identiques et placées dans le vide, une seule est impressionnée, nous dirons que

l'espace vide contigu à cette plaque n'a pas gardé les mêmes propriétés que l'espace contigu à l'autre; ceci nous force à dire qu'il peut se passer *quelque chose* dans un espace vide de toute matière. Nous donnerons le nom d'*éther* à cet espace ainsi considéré comme capable d'exercer des actions variées sur la matière, et en particulier d'éveiller certaines sensations (telles les sensations lumineuses). Si l'on convient qu'il y a réalité quand il y a *possibilité de sensations,* l'éther n'est ni plus, ni moins réel que la matière.

Puisqu'un même appareil peut éprouver des altérations différentes en deux points différents de l'éther, cela prend un sens de dire qu'à un instant donné chaque point de l'éther a un *état* défini. La connaissance complète de cet état exigerait d'ailleurs celle de chacun des phénomènes qui se passeraient si l'on plaçait en ce point, à l'instant donné, tel ou tel appareil explorateur (notre œil par exemple) animé de tel ou tel mouvement.

Cette façon de parler n'implique aucun choix d'axes : pour définir la position d'un point de l'éther, on donnera la forme de la configuration déterminée par ce point et par un certain nombre de points matériels considérés *au même instant,* et en mouvement ou non les uns par rapport aux autres. Par exemple, nous pourrons parler du point de l'éther qui se trouve au centre de la sphère formée à l'instant t par quatre points matériels arbitraires.

Il est important d'observer que l'éther se comporte expérimentalement comme *homogène et isotrope* en ce sens que deux régions définies arbitrairement dans l'espace peuvent toujours prendre le même état, par exemple être le siège de champs électriques superposables : ainsi le sillage d'un bateau peut se former le même en tous les points d'un lac.

Enfin, la façon même dont on a défini les forces de contact et les forces de seconde espèce (n°s 11 et 14) conduit à considérer l'éther aussi bien à l'intérieur de la matière que dans le vide. Si nous considérons un corps plongé dans un milieu matériel quelconque, et si nous voulons toujours éviter de parler d'action à distance, nous verrons dans la matière contiguë au corps l'origine des forces de contact qui lui sont appliquées, et dans l'éther où se trouve ce corps l'origine des forces de seconde espèce qui sont appliquées au même corps. Ainsi l'éther est conçu comme superposé à la matière.

Il y a certainement en tout ceci, pour une part, une question de langage et de conventions arbitraires. Mais on ne peut pas réduire seulement à une question de langage l'hypothèse qui caractérise vraiment la théorie de l'action du milieu, par opposition à la théorie de l'action à distance, hypothèse qu'on peut formuler ainsi :

Quand un phénomène quelconque affecte un corps A, *tout autre corps* B *n'est* AVERTI *de ce phénomène qu'avec un certain retard, d'autant plus grand que la distance* AB *est plus grande.*

Par là s'introduit, de façon encore bien vague, l'idée de la *vitesse de propagation* d'une action quelconque, le retard étant d'autant plus petit pour une distance donnée que cette vitesse est plus grande.

44. Vitesse de propagation de la lumière dans le vide. — Dès qu'on cherche à préciser l'hypothèse précédente, on trouve qu'il peut n'être pas très facile de définir exactement une vitesse de propagation. Disons quelques mots du cas le plus simple et le mieux étudié, relatif à la propagation de la lumière dans le vide.

Je ne peux discuter ici les expériences par lesquelles on a étudié cette propagation. J'admettrai comme établi que, sans peut-être l'entraîner forcément, toutes ces expériences sont en accord avec le schéma suivant :

Imaginons qu'on fasse un signal lumineux (une étincelle par exemple) sur tel point matériel qu'on voudra, et, d'autre part, imaginons que l'on ait pu distribuer des observateurs dans tout l'espace, en mouvement ou non les uns par rapport aux autres. L'ensemble des observateurs qui aperçoivent le signal, un temps t après qu'il a été émis, forment une configuration parfaitement fixée, indépendamment de tout choix d'axes. J'admets que cette configuration est une surface sphérique, sur le centre de laquelle je ne préjuge encore rien. Soit r le rayon de cette sphère. Au temps $(t + dt)$, les observateurs qui aperçoivent le signal sont distribués sur une seconde sphère de rayon $(r + dr)$. J'admets que la dérivée $\frac{dr}{dt}$ a toujours même valeur, dans le vide, quelles que soient les conditions de l'expérience. Cette valeur constante 3.10^{10}, en unités C.G.S., définit la vitesse de la lumière dans le

vide. On notera ce résultat curieux que cette vitesse ainsi conçue comme vitesse de gonflement d'une sphère est définie indépendamment de tout choix d'axes.

45. **Les axes absolus.** — Suivons maintenant le centre de l'onde sphérique qui, à chaque instant, est le lieu des points d'où l'on aperçoit le signal. En général, ce centre s'écartera graduellement du point matériel d'où le signal a été fait; mais, en principe, il pourra être déterminé à chaque instant, et, par exemple, sa trajectoire par rapport aux axes de Newton sera bien définie. On pourra aussi bien considérer, au même instant, le centre d'une onde sphérique émanée de tout autre signal. J'admets que ces deux centres restent à une distance fixée l'un de l'autre, en même temps que les ondes qui les définissent vont en s'élargissant de plus en plus; en d'autres termes, j'admets que l'ensemble des centres que l'on peut ainsi définir forme une configuration rigide, tout à fait invariable, au travers de laquelle se meut la matière. Cette configuration rigide forme évidemment un système de référence remarquable. J'appellerai *axes absolus* tout système d'axes invariablement liés à ce système, et j'admettrai que ces axes sont des axes de Galilée (n° 37).

On comprendra mieux ce qui précède en s'aidant d'une comparaison : supposons qu'un aérostat rase la surface d'un lac tranquille et qu'on manque de points de repère pour définir le mouvement relatif de l'aérostat et du lac; il suffira de laisser tomber de l'aérostat, ensemble ou successivement, trois pierres dans le lac : alors on verra se propager trois rides circulaires, dont les centres seront les sommets d'un triangle de forme invariable, permettant de trouver le mouvement relatif inconnu.

Je viens de définir des axes absolus par des considérations peut-être rationnelles, mais assez éloignées des faits pour qu'il soit dangereux de les utiliser chaque fois que l'on pourra faire autrement. Notre habileté n'est d'ailleurs pas encore suffisante pour qu'on puisse aisément s'assurer que la notion ainsi comprise des axes absolus n'est en désaccord avec aucun fait. Mais, difficile ou non, le contrôle expérimental a un sens, et c'est déjà quelque chose [1].

---

[1] On voit l'ordre logique des expériences : faire un signal à la surface de la Terre, vérifier que, par exemple, au bout d'un dix-millième de seconde, les obser-

46. Autres vitesses de propagation. — Il faudrait définir, maintenant, les vitesses de propagation des actions électriques, magnétiques et de gravitation. Ceci pourrait encore n'être pas trop difficile; la lumière étant vraisemblablement due à des oscillations électro-magnétiques, on pourrait dire qu'une *onde* électrique ou magnétique se propage avec la vitesse de la lumière. Peut-être même, admettant l'hypothèse par laquelle Lorenz réduit la gravitation à n'être qu'un résidu d'actions électriques (n° 23) on pourrait attribuer cette même vitesse à une onde de gravitation, à celle, par exemple, qu'émet une étoile double à chacune de ses révolutions.

En l'absence de toute donnée expérimentale, je ne pousserai pas plus loin cette discussion.

47. L'état actuel de la matière ne détermine pas son avenir. — J'ai fait observer (n° 41) que la loi d'inertie supposée exacte donne, en principe, le moyen de calculer, pour un instant quelconque, les positions et les vitesses relatives des différents points de l'Univers matériel, dès lors qu'on les connaît pour un certain instant. En rejetant les actions à distance, nous sommes obligés à ne voir en ce résultat qu'une approximation plus ou moins haute. *L'état actuel de la matière seule ne suffit plus à déterminer son avenir; il faut, en plus, connaître tout le passé de cette matière, ou, si on le préfère, il faut connaître l'état actuel de la matière* ET DE L'ÉTHER.

---

vateurs qui aperçoivent le signal sont distribués sur une sphère, et noter la trajectoire du centre de cette sphère relativement à la Terre, quand le temps varie. La répétition de telles expériences donnerait le mouvement relatif de la Terre et des axes absolus.

En d'autres termes, il faudrait mesurer la vitesse de la lumière dans différentes directions, et, bien entendu, sans utiliser aucun miroir qui renvoie le rayon en arrière; on pourrait, par exemple, avoir recours à la méthode de Fizeau, sans miroir, en employant deux roues dont le synchronisme puisse être parfait. Si alors on pouvait mesurer la vitesse de la lumière à 10^{km} près par seconde, on serait en état de vérifier, assez grossièrement, toutes les propositions que j'ai admises.

CHAPITRE II.

LES FACTEURS D'ACTION.

TENSIONS OU PRESSIONS.

48. J'ai tout d'abord énuméré (n° 1) les moyens par lesquels on peut transformer la matière. La considération du premier moyen indiqué (compression ou distension) nous a conduit de proche en proche à faire une revision critique des lois et des principes de la Mécanique. Revenons maintenant à notre point de départ; étudions tour à tour nos différents moyens d'action. Nous allons voir qu'on peut leur faire correspondre certaines grandeurs, telles que la pression ou la température, qui jouent dans les transformations des rôles comparables. Les caractères qui rapprochent ces grandeurs et ceux qui les séparent ne peuvent être énoncés à l'avance de façon rigoureuse et brève. A titre d'indication, disons que si l'une de ces grandeurs est définie en tous les points d'un système en équilibre, elle y a généralement la même valeur et ne peut cesser d'être ainsi uniforme à l'intérieur du système sans qu'une transformation se produise aussitôt, dans le sens d'un retour à l'uniformité. J'appellerai ces grandeurs *les facteurs d'action* (1). La tension et la pression, déjà définies dans le Chapitre précédent, vont nous en donner de suite deux exemples.

49. La tension, facteur d'action. — Nous avons vu (n° 5) que tous les éléments d'un cordon horizontal en équilibre ont la même

(1) On les appelle souvent *facteurs de l'équilibre* (Le Chatelier, *Équilibre chimique*, p. 33); on préférera l'une ou l'autre expression selon qu'on voudra surtout rappeler que l'uniformité conditionne l'équilibre, ou la non-uniformité la transformation.

tension; il n'en est plus ainsi en régime variable quand la longueur qui sépare deux points marqués sur ce cordon ne reste pas constante d'un instant à l'autre. On peut en ce cas supposer qu'à un instant quelconque on immobilise brusquement par des vis de serrage autant de points qu'on veut sur le cordon. Alors on constatera que la tension n'est pas la même pour les différents éléments ainsi isolés. Bref, la tension est uniforme le long d'un cordon horizontal en équilibre, et, dès qu'elle cesse d'être uniforme, une transformation se produit. Nous rencontrons donc bien, avec la tension, un premier exemple de facteur d'action.

Quand le cordon n'est plus horizontal, la tension n'est plus uniforme (n° 13). Elle gardera pratiquement son rôle de facteur d'action tant que les tensions développées par le poids du cordon resteront négligeables.

50. **La pression, facteur d'action.** — Des considérations analogues se répètent pour la pression dans un fluide, mais leur importance pratique est beaucoup plus considérable.

Nous avons évalué (n° 13) la différence des pressions en deux points d'un fluide en équilibre. Très souvent cette différence est négligeable relativement aux pressions considérées. C'est le *principe de Pascal : dans un fluide en équilibre, la pression est uniforme.* Si donc la pression cesse d'être uniforme, l'équilibre ne peut subsister : *la pression est un facteur d'action.*

51. Même en négligeant l'influence du poids du liquide, le principe de Pascal peut cesser de s'appliquer lorsque le fluide considéré, au lieu d'être homogène, est formé de deux fluides distincts en contact l'un avec l'autre, et en équilibre. L'expérience montre alors que les pressions mesurées de part et d'autre de la surface de séparation sont les mêmes, quand cette surface est plane, et, plus généralement, quand sa courbure est nulle, mais qu'elles sont différentes sitôt que cette courbure n'est pas nulle, leur différence étant d'ailleurs alors bien déterminée et caractéristique de l'équilibre, en sorte qu'on ne peut la faire varier sans provoquer une transformation. L'étude de ces actions de surface nous amènerait à définir un nouveau facteur d'action : *la tension superficielle,* négligé dans l'énumération actuelle.

52. **Isolement mécanique.** — Bien entendu, une variation de pression en un point d'un fluide ne pourra entraîner de transformation en un autre point, si ces deux points sont pris, l'un à l'intérieur, l'autre à l'extérieur d'une enceinte rigide, pratiquement indéformable et complètement close. Un système contenu dans une telle enceinte sera dit *mécaniquement isolé*. Tel est le cas d'un système enfermé dans la *bombe calorimétrique* de M. Berthelot. Nous aurons souvent à envisager de tels systèmes.

53. Observons de plus que, même en un fluide homogène à pression bien uniforme, la pression peut encore intervenir comme facteur d'action, en influant par sa grandeur sur l'allure ou l'état terminal d'une réaction subie par la masse fluide; c'est ainsi que la vitesse d'inversion du sucre en solution acide décroît quand la pression grandit. Il semble qu'alors on puisse dire que la pression intervient comme *facteur interne d'action*.

*
* *

FORCE ÉLECTROMOTRICE.

54. **Définition et mesure par l'électromètre.** — On peut agir sur la matière, avons-nous dit en second lieu, en y faisant passer un courant électrique; ainsi apparaît un nouveau facteur d'action, la *force électromotrice*.

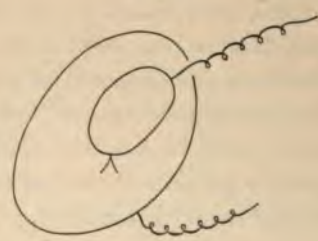
Nous étudierons plus tard avec détail, en exposant la théorie des piles et l'électrochimie, les idées et les lois qui se rattachent à cette notion nouvelle; en ce moment, et en vue de permettre son emploi dans les Chapitres qui vont suivre, nous pouvons nous borner à quelques remarques.

On définit d'ordinaire la force électromotrice d'une pile comme étant *la différence de potentiel* entre les deux pôles de la pile. Cette définition, d'ailleurs excellente, implique la définition préalable du travail. En raison de l'ordre adopté dans cette exposition, il me paraît utile de montrer qu'on peut se passer de cette dernière notion et que, en suivant une marche assez analogue à celle qui nous a servi dans le cas des forces proprement dites, on peut arriver à définir et à mesurer les forces électromotrices. Pour cela,

nous emploierons des appareils dits *électromètres*, dont le rôle correspondra à celui que jouaient tout à l'heure les dynamomètres.

Deux armatures faites d'un même métal, intérieures l'une à l'autre et parfaitement isolées l'une de l'autre, dans l'intervalle desquelles se trouve un appareil quelconque sensible à l'action d'un champ électrique, donnent un bon exemple théorique d'électromètre. L'armature extérieure est complètement close, abstrac-

Fig. 8.



tion faite d'une très petite ouverture qui laisse sortir un fil métallique issu de l'armature intérieure (*fig.* 8).

On constatera d'abord que lorsque ce fil touche l'armature extérieure, il n'y a pas de champ électrique dans la région qui sépare les deux armatures. Supposons maintenant que l'on réunisse respectivement ces deux armatures aux deux extrémités d'une chaîne de conducteurs placée à l'extérieur de l'appareil et terminée par deux conducteurs de même nature, deux bornes de cuivre par exemple. S'il se développe alors un champ électrique dans la région qui sépare les deux armatures, la chaîne de conducteurs est une *pile* au sens le plus général du mot, les conducteurs extrêmes étant les *pôles* de la pile.

Il n'y a aucun intérêt à préciser le moyen par lequel on s'assurera de l'existence ou de l'absence d'un champ électrique entre les armatures : en principe, un pendule électrisé suffira. Supposons ce pendule électrisé positivement; il se dirige vers l'une des armatures : le pôle de la pile auquel est relié cette armature est le pôle négatif, l'autre est le pôle positif.

On peut dès lors définir la force électromotrice par le champ électrique réalisé dans un électromètre, c'est-à-dire en quelque manière par la déformation de l'éther compris entre ses armatures.

de même qu'on définissait la tension ou la pression par la déformation d'un dynamomètre.

On dira que deux piles ont la même force électromotrice si, reliant successivement leurs pôles aux armatures d'un même électromètre, on obtient le même champ électrique entre les armatures de cet électromètre. On vérifie d'ailleurs facilement, comme il est nécessaire pour que la convention précédente ait quelque intérêt, que si cette identité est réalisée pour un premier électromètre, elle est dès lors réalisée pour tout autre.

De même on dira qu'une pile P a une force électromotrice double de celle d'une autre P′, si, dans un même électromètre, elle produit le même champ électrique que la pile formée en mettant *en série* deux piles identiques à P′, de façon que le pôle négatif de l'une touche le pôle positif de la suivante. Plus généralement, les forces électromotrices de deux piles seront dites dans le rapport $\frac{p}{q}$ si, mettant en série q piles identiques à la première, ou p identiques à la seconde, on obtient dans un même électromètre le même champ électrique. L'analogie que présentent ces considérations avec celles qui permettent de mesurer les forces par voie statique est évidente.

55. Imaginons maintenant qu'après avoir mis en contact deux pôles de même nom de deux piles, on amène en contact entre eux les deux autres pôles. Il y aura équilibre, ou il y aura transformation, avec production d'un courant électrique, suivant que la force électromotrice aura ou n'aura pas la même valeur dans les deux piles : la force électromotrice est un facteur d'action.

56. A la notion de force électromotrice se rattachent de façon naturelle les notions, déjà rencontrées, de *champ électrique* et de *champ magnétique*. Il y a bien là deux moyens de transformer la matière (phénomène de Kerr, polarisation rotatoire magnétique, etc.), et la transformation est d'autant plus profonde que l'intensité du champ (n° 20) est plus grande. Cette intensité mesurera, dans chacun des deux cas, le facteur d'action. Mais, au fond, c'est vis-à-vis de l'éther, et non pas vis-à-vis de la matière, que ces facteurs tiennent un rôle comparable à celui que la pression tient vis-à-vis des fluides.

*
* *

TEMPÉRATURE.

57. **Classement des températures. — Première approximation.** — On peut agir sur la matière *en l'échauffant ou en la refroidissant*. Par là se présente à nous la notion de *température*. Mais, tandis que nous n'avons aucun sens qui nous permette de percevoir directement l'existence d'un champ électrique et, par suite, d'une force électromotrice, il est bien certain que les sensations de *chaleur* et de *froid* sont à la base de la notion de température comme la sensation d'effort est à la base de la notion de force.

Nous savons tous très bien ce que nous exprimons en disant, par exemple, que notre main s'échauffe ou se refroidit. Partons de là.

Au contact de certains objets notre main s'échauffe; nous dirons, sans préciser encore davantage, que ces objets sont *chauds*. Notre main s'échauffe encore si nous tenons un objet chaud par le moyen d'un *gant* fait d'une substance quelconque. Toutefois, à durée de contact égale, la sensation est affaiblie; elle l'est peu si le gant est fait de certaines substances dont on peut dire pour abréger qu'elles sont *bonnes conductrices;* elle est très affaiblie pour d'autres substances, dites *mauvaises conductrices*. Enfin, même à distance d'un objet chaud, notre main s'échauffe encore, d'autant moins qu'elle est plus loin. Cet échauffement n'est pas dû à la présence de l'air, car il disparaît dès qu'on place un écran métallique, pourtant bon conducteur, entre la main et l'objet, de manière à couper toute droite qui va de la main à l'objet.

Un objet chaud peut donc échauffer notre main de deux manières : par contact ou *conductibilité* et par *rayonnement*. Bien entendu, ces deux genres d'action peuvent se superposer.

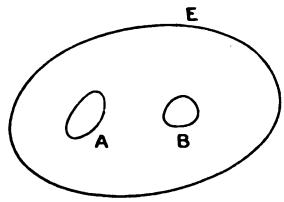
De même nous distinguerons des objets *froids* dont les effets obéiront aux mêmes lois qualitatives. Ils refroidissent notre main par contact direct ou par conductibilité (les substances qui conduisent bien le froid étant celles qui conduisent bien le chaud), et par rayonnement (qui peut être intercepté par des écrans métalliques).

Enfin nous pourrons appeler *tièdes* les objets qui ne sont ni froids ni chauds.

Ce classement des objets en trois catégories présente l'inconvénient de supposer notre organisme toujours identique à lui-même, ce qui n'est pas. Mais les variations de l'organisme ne dépassent pas certaines limites : même si nous avons la fièvre, de l'eau bouillante ne nous semblera pas froide. Passons donc sur cette difficulté.

L'observation la plus banale nous montre qu'un objet A (*fig.* 9) qui est tiède à un certain instant ne reste pas tiède, en général, mais s'échauffe ou se refroidit. Pour qu'il reste tiède, il faut qu'il soit

Fig. 9.



enfermé dans une *enceinte close* E, une étuve par exemple, dont la paroi intérieure est tiède. Mais il change dès qu'on introduit dans l'enceinte un objet B qui n'est pas tiède [1]. Le changement est rapide s'il y a contact direct ou contact par l'intermédiaire de l'une des substances qui conduisent bien le chaud et le froid; il est ralenti si l'on interpose entre A et B des substances mauvaises conductrices ou bien un écran métallique.

Enfin, certains caractères généraux se laissent encore noter. Par exemple, l'immense majorité des objets tièdes A se dilatent quand on les met en présence d'un objet chaud absolument quelconque, tandis qu'ils se contractent si cet objet est froid.

Prenons maintenant un objet, froid ou chaud, mais dont les propriétés restent invariables tant que certaines conditions restent assurées. Telle est l'eau en équilibre avec la glace, à la pression atmosphérique. Nous pouvons réaliser une glacière fermée E′ dont la paroi est complètement entourée par un mélange d'eau et de

[1] Il va de soi que, s'il y avait lieu, on empêcherait toute action d'origine mécanique ou électrique, par interposition d'une cloison rigide ou électriquement isolante.

glace, et l'expérience prouvera que dans cette glacière nous pouvons répéter une série d'expériences très analogues aux précédentes.

Nous trouverons d'abord que certains objets B, introduits dans la glacière, n'y éprouvent aucun changement. Nous constaterons en second lieu que, un de ces objets B étant dans la glacière, si l'on y introduit un des objets C qui ne possèdent pas la propriété d'y subsister en équilibre, le corps B change toujours; nous constaterons de plus que le changement est ralenti ou accéléré par les mêmes conditions de conductibilité ou de rayonnement qui ralentissaient ou accéléraient tout à l'heure l'action de B sur A.

Enfin on trouvera encore qu'un objet C choisi quelconque fait varier dans un même sens le volume de presque tous les objets B.

On fera alors deux catégories avec les objets C; dans l'une, on placera tous ceux qui diminuent le volume des objets B, et l'on dira qu'ils sont moins chauds (ou plus froids) que ces objets B; dans l'autre on placera tous ceux qui augmentent le volume des objets B, et l'on dira qu'ils sont plus chauds que ces objets : dans cette catégorie se trouveront les objets *tièdes,* c'est-à-dire les objets en équilibre avec la première enceinte considérée. Quant aux objets B, ils seront considérés comme tous également chauds. Il faut d'ailleurs observer que deux quelconques d'entre eux pourront produire sur la main des impressions très différentes; par exemple un morceau de cuivre, en équilibre avec la glacière, nous produira une impression de froid bien plus vive que celle causée par un morceau de liège également en équilibre avec la glacière. Cette seule remarque expliquera pourquoi, même dans une première approximation, je n'ai pas cru pouvoir me contenter de dire qu'un corps est *plus froid* qu'un autre quand il refroidit les mains plus fortement.

Des expériences analogues seront encore possibles à l'intérieur d'une enceinte E″ entourée d'eau bouillante et l'on sera conduit à dire, pour des raisons semblables aux précédentes, que les objets en équilibre avec cette enceinte E″ sont plus chauds que les objets en équilibre avec chacune des deux enceintes déjà considérées. Ainsi les objets en équilibre avec l'enceinte E′ sont moins chauds que les objets en équilibre avec l'enceinte E, qui eux-mêmes sont moins chauds que les objets en équilibre avec l'enceinte E″.

On conçoit qu'on puisse être ainsi conduit, sans rencontrer de contradiction, même en changeant le mode opératoire employé, à décider que, de deux objets pris arbitrairement, l'un est plus chaud que l'autre, résumant par cette expression une chaîne d'observations analogues à celles que je viens d'indiquer. A ce moment, les considérations anthropocentriques dont nous sommes partis ont perdu toute importance : nous n'attribuons plus à notre corps une situation privilégiée dans la série des objets possibles.

Bref, nous avons réussi à distinguer une *qualité de la matière* qui s'est révélée à nous directement par les sensations de chaleur et de froid, mais que nous pourrions reconnaître et *graduer,* même si nous étions incapables d'éprouver ces sensations, grâce aux lois expérimentales que résume l'analyse précédente. Ainsi avons-nous déjà fait pour les champs électrique et magnétique, inaccessibles à la perception directe, et que nous mesurons pourtant sans incertitude.

C'est ce que nous allons préciser par un langage plus rigoureux (n°s 58, 59 et 60).

58. **L'équilibre thermique.** — Considérons un objet quelconque A, par exemple une masse de mercure enfermée dans une ampoule scellée (1), et supposons que A, placé dans une certaine enceinte, ne subit aucune modification, ou, plus brièvement, qu'il est en équilibre. Considérons de même, en une autre région, un objet B également en équilibre; plaçons alors rapidement l'objet B à côté de l'objet A, dans l'enceinte qui entoure A.

Il peut arriver que ce rapprochement, *de quelque manière qu'on le produise,* n'entraîne aucune modification dans les propriétés des objets A et B : nous dirons alors qu'ils sont en équilibre thermique. Mais, en général, il arrive que des modifications se produisent aussitôt dans les deux objets (2); nous dirons alors que A et B ne sont pas en équilibre thermique.

On ne peut démontrer, mais l'expérience prouve que si deux

---

(1) Thermomètre à mercure ordinaire.

(2) Bien entendu, les facteurs force et force électromotrice doivent n'être pour rien dans ces modifications, qui devront se produire même si A et B sont enfermés dans des enveloppes rigides et électriquement isolantes.

objets sont en équilibre thermique séparément avec un même autre objet, ils sont en équilibre thermique entre eux.

« Cette loi n'est pas une vérité banale, mais exprime le fait que si une barre de fer plongée dans de l'eau ou dans de l'huile est en équilibre thermique avec chacun de ces liquides, cette eau et cette huile, placées dans le même récipient, seront aussi en équilibre thermique. » (MAXWELL.)

Par définition, on dira que *tous les objets qui, séparément, sont en équilibre thermique avec un même objet donné* A, *ont une même température.*

59. **Classement des températures. — Méthode de M. Langevin.** — Il est utile d'analyser, avec plus de rigueur que je n'ai fait dans les pages qui précèdent, ce qu'on veut exprimer quand on dit qu'un objet a une température plus basse ou plus haute que celle d'un autre objet. Pour cela, je suivrai une exposition qui m'a été indiquée par M. Langevin.

Montrons d'abord comment les objets qui n'ont pas la même température que A peuvent être sans ambiguïté rangés en deux catégories remarquables.

Dire que A se modifie sous l'influence de l'approche de l'objet B, c'est dire que certaines de ses propriétés mesurables varient; par exemple, si c'est un corps homogène, sa densité varie, ou son indice de réfraction, ou sa pression s'il est fluide et enfermé dans une enceinte rigide, ou sa viscosité, etc. (1).

Deux cas peuvent alors se présenter pour chacune de ces propriétés.

Ou bien cette propriété varie toujours dans le même sens, quel que soit l'objet B; par exemple, si A est de l'eau prise à son maximum de densité, on observera que l'approche de n'importe quel objet a pour effet de diminuer la densité, quand du moins cette approche a un effet.

---

(1) Nous supposerons d'ailleurs qu'on n'approche l'objet B que pendant un temps assez court pour que la modification de A soit petite, de manière à éviter qu'une propriété donnée subisse une variation assez grande pour diminuer après avoir grandi, ce qui introduirait un doute (précaution analogue à celle usitée dans l'emploi d'un électroscope pour reconnaître le signe d'une électrisation).

Il est évident que ce cas ne permet aucune classification des objets qui n'ont pas la température de cette eau. L'expérience montre, d'ailleurs, qu'un tel cas est exceptionnel [1].

Ou bien, et c'est le cas général, la propriété considérée, variant dans un certain sens pour certains des objets B, varie dans le sens inverse pour les autres objets : par exemple, l'indice de réfraction de A grandira en présence des premiers, décroîtra en présence des seconds. Nous classerons ensemble les objets qui font varier cette propriété dans le même sens, et ensemble ceux qui la font varier dans le sens inverse. Les objets qui n'ont pas la température de A se trouvent ainsi partagés en deux groupes.

Recommençons la même étude sur une nouvelle propriété de l'objet A, ou de tout autre objet ayant même température que A; nous obtenons, si cette propriété peut varier dans deux sens opposés, une nouvelle division en deux groupes. *L'expérience prouve qu'on retombe ainsi précisément sur les deux mêmes groupes.*

Par exemple, il n'arrivera pas que trois objets B, C et D étant considérés, B et C fassent grandir la densité d'un corps A, quand D la diminuerait, ce qui mettrait B et C dans le même groupe, et qu'en même temps B tout seul fasse grandir l'indice de réfraction de A, alors que C et D la diminueraient, ce qui mettrait B et C dans deux groupes différents.

La totalité des objets en équilibre imaginables est ainsi partagée en trois groupes, savoir :

Les objets A, A′, A″, ... qui ont la température de A, et les objets de température différente classés, comme il vient d'être dit, en deux groupes G_1, G_2.

Écrivons sur une même ligne les noms des objets A, A′, A″, ...; écrivons au-dessus de cette ligne les noms des objets de l'un des deux groupes précédents, G_1 par exemple, et au-dessous ceux des objets du groupe G_2. Nous obtenons le Tableau :

$$\begin{array}{c} G_1, \\ A, \quad A', \quad A'', \quad \ldots, \\ G_2. \end{array}$$

---

[1] Comme le prouve la suite, une telle exception ne serait gênante que si elle se présentait en même temps pour chacune des propriétés de chacun des corps ayant même température que A.

Considérons maintenant un des objets du groupe G_2, soit par exemple B; recommençons les opérations précédentes. Nous trouverons d'abord des corps B′, B″, ..., en équilibre thermique avec B. Puis nous pourrons de nouveau classer les autres objets en deux groupes, et, sans qu'il soit nécessaire de détailler davantage, l'expérience montrera que l'un de ces groupes contient tout le groupe G_1, les objets A, A′, A″, ... et une partie G'_2 de G_2, l'autre groupe contenant le reste G''_2 des objets qui formaient le groupe G_2. Le Tableau précédent pourra alors s'écrire

$$\begin{array}{c} G_1, \\ A,\ A',\ A'',\ \ldots \\ G'_2, \\ B,\ B',\ B'',\ \ldots, \\ G''_2. \end{array}$$

Bref, procédant ainsi de proche en proche, on conçoit qu'on pourrait former, avec les noms de tous les objets en équilibre qu'on peut réaliser, un Tableau de lignes horizontales qui possède les propriétés suivantes :

a. Deux objets dont les noms sont dans une même ligne sont en équilibre thermique;

b. Deux objets dont les noms sont dans deux lignes différentes ne sont pas en équilibre thermique;

c. Deux objets dont les noms sont dans deux lignes situées de part en d'autre du nom d'un troisième objet, mis successivement en présence de cet objet, lui font éprouver des modifications qui, au moins pour certaines propriétés, sont de sens inverse;

d. Deux objets qui ont leurs noms dans deux lignes situées d'un même côté par rapport au nom d'un troisième objet, mis successivement en présence de cet objet lui font toujours éprouver des modifications de même sens.

Toutes ces propriétés seraient conservées si nous faisions tourner le Tableau précédent de 180° autour d'une ligne horizontale quelconque : il y a là une indétermination inutile. Or, parmi les objets représentés dans ce Tableau se trouvent de la *glace fondante* (¹) et de l'eau bouillant sous la pression atmosphérique;

(¹) Expression incorrecte, par laquelle on désigne un mélange de glace et d'eau en équilibre sous la pression atmosphérique.

nous disposerons notre Tableau de manière que la ligne de l'eau bouillante soit au-dessus de la ligne de la glace fondante, ce qui supprimera l'indétermination. Enfin, nous conviendrons de dire que la température d'un objet est supérieure à celle d'un autre objet si la ligne du premier se trouve alors au-dessus de celle du second.

Précisons ces considérations par un exemple :

L'eau bouillante et la glace fondante provoquent des modifications de même sens en un système formé d'étain solide et d'étain liquide en équilibre (étain fondant). Donc (α), la température de fusion de l'étain n'est pas intermédiaire entre celles de la glace fondante et de l'eau bouillante.

L'étain fondant et l'eau bouillante provoquent des modifications de même sens dans de la glace fondante; donc (β), la température de fusion de l'étain est supérieure à celle de la glace fondante; d'après le résultat précédent, elle est donc aussi supérieure à celle de l'eau bouillante.

De même (γ), l'argent fondant est à une température supérieure à celle de l'eau bouillante.

Enfin (δ), l'étain fondant et l'eau bouillante provoquent des modifications de même sens sur de l'argent fondant; l'étain fondant a donc, comme l'eau bouillante, une température inférieure à celle de l'argent fondant.

Tel est le schéma de l'une des séries d'opérations qui peuvent permettre de dire, sans craindre de contradiction tirée d'une autre série d'expériences, que la température de fusion de l'argent est supérieure à celle de l'étain.

J'ai à peine besoin d'ajouter que, le plus souvent, sauf à être averti d'une erreur possible par un désacord entre les prévisions et l'expérience, on opère plus vite; on dira par exemple : une barre de fer, qui se dilate quand on la fait passer de la glace fondante dans l'eau bouillante, se dilate encore plus dans l'étain fondant, et encore plus dans l'argent fondant; donc sa température a été probablement en s'élevant toujours. Mais le seul exemple du maximum de densité de l'eau suffit pour empêcher que de telles inductions soient tout à fait convaincantes; on peut et l'on doit procéder ainsi, mais sans oublier que l'on pourrait s'être trompé.

60. Graduation des températures. — Nous n'avons plus maintenant qu'à numéroter les lignes du Tableau précédent pour avoir une échelle de températures; à chaque ligne nous ferons correspondre un nombre dont on dira qu'il mesure ou mieux qu'il repère la température des corps de la ligne.

En principe, cette correspondance numérique est arbitraire; il paraît pourtant difficile de ne pas s'astreindre à deux conventions, dont l'avantage est évident.

1° Le nombre qu'on fait correspondre à une température est d'autant plus grand que la température est plus élevée, au sens précédemment déterminé.

2° La seconde convention est une convention de continuité. Un exemple fera comprendre comment elle s'impose. Considérons une masse de mercure en équilibre thermique avec de l'eau bouillante; l'expérience prouve qu'on peut réaliser une série de masses de mercure dont la température, graduellement croissante, reste inférieure à celle de l'eau bouillante, en sorte que ces masses diffèrent de moins en moins de la masse de mercure laissée dans l'eau bouillante, et qu'on pourra considérer comme étant leur limite; on s'astreindra, en conséquence, à ce que les nombres qui représentent leurs températures aient pour limite celui qu'on a fait correspondre à la température de l'eau bouillante.

En langage moins rigoureux, on s'impose la condition que les températures de deux objets dont, à tous égards, les propriétés sont extrêmement voisines soient représentées par deux nombres très peu différents.

On peut satisfaire d'une infinité de manières à cette condition de continuité; par exemple, dans les limites où le mercure reste liquide, et parce que son volume spécifique croît sans cesse en même temps que la température, on pourra prendre pour repérer la température une fonction continue, croissante et d'ailleurs quelconque de ce volume. Cette fonction cessera évidemment de convenir si le mercure se congèle, car il y a discontinuité entre les volumes spécifiques du mercure solide et du mercure liquide, alors pourtant qu'ils sont en équilibre thermique, et qu'on doit, par suite, leur attribuer la même température. On devra, pour représenter les températures inférieures, faire choix d'une nouvelle fonction assujettie aux mêmes conditions générales que la première,

et assujettie, de plus, à la prolonger exactement. Ainsi pourra être définie de proche en proche une fonction numérique de la qualité physique *température*. Le choix de cette fonction est, comme on voit, possible d'une infinité de manières; nous verrons plus tard (n° 169) quel choix a paru le plus avantageux.

61. **La température, facteur d'action.** — La façon même dont on a défini la température montre assez qu'elle intervient comme facteur d'action dans le sens indiqué au n° 48 : l'équilibre ne peut exister dans un système matériel que si la température y a partout la même valeur, et une transformation se produit aussitôt que cette uniformité est rompue. L'observation la plus banale montre, d'ailleurs, que cette transformation se poursuit dans le sens d'un retour à l'uniformité : de deux corps mis en présence le plus chaud se refroidit, et le plus froid s'échauffe.

La température paraît même être le seul facteur d'action qui, en toute circonstance, possède sans restriction ce caractère que son uniformité est nécessaire à l'équilibre. Par exemple, nous ne rencontrons plus, en ce qui concerne la température, des complications analogues à celles qui nous ont forcés à observer que, de part et d'autre de la surface de séparation de deux fluides en équilibre, la pression peut prendre des valeurs différentes (n° 51).

62. **Isolement thermique.** — Il résulte de là que nous ne pouvons pas isoler un système au point de vue thermique aussi bien que nous savons le faire au point de vue mécanique et électrique. Précisons : pour isoler un système au point de vue mécanique, nous pouvons l'enfermer dans une enceinte faite d'une substance douée des caractères suivants : elle est rigide, c'est-à-dire se déforme très peu quand la pression extérieure varie, et, en second lieu, une fois qu'elle a pris une certaine déformation caractéristique d'une différence fixée des pressions extérieure et intérieure, elle ne continue pas à se déformer. Tous les solides cristallisés possèdent, entre certaines limites, ces propriétés. Mais supposons que nous n'ayons eu à notre disposition, comme substances *rigides*, que des corps analogues à la poix ou à la cire à cacheter. Nous aurions pu réaliser encore un isolement approximatif, mais cet isolement n'eût pas résisté à la plus faible différence de pressions, *maintenue pendant un temps assez long*.

De même, on ne peut pas empêcher tout à fait, mais il semble qu'on peut ralentir autant que l'on veut, les variations produites dans un système par la présence, au voisinage, d'un autre système à température différente. Les isolements réalisés pour les calorimètres ordinaires nous donnent un premier exemple d'efforts tentés dans ce sens, mais on atteint à un isolement bien meilleur en utilisant les récipients imaginés par Dewar pour contenir de l'air liquide. Ces récipients sont formés par une enceinte en verre dont la paroi, argentée sur ses deux faces, est creuse et vide d'air : les deux modes par lesquels agit une différence de température (*rayonnement et conductibilité,* n° 57) se trouvent ainsi presque totalement empêchés. On conçoit qu'avec une sorte d'enceinte feuilletée, formée par une suite d'enveloppes en verre argenté, séparées par des intervalles vides d'air, et malgré la présence indispensable de *cales* entre les enveloppes, on arriverait à un isolement aussi parfait que l'on voudrait, mais seulement pendant une durée finie.

Incidemment, on dit qu'une transformation est *adiabatique* lorsqu'elle porte sur un système qu'on peut considérer comme thermiquement isolé.

Nous avons fait comprendre qu'on peut isoler un système au point de vue mécanique, électrique ou thermique. Nous appellerons SYSTÈME ISOLÉ tout système qui, de façon plus générale, se trouve isolé en même temps vis-à-vis de tous les facteurs d'action.

63. **Thermomètres.** — En opposition aux systèmes thermiquement isolés, se trouvent à considérer les systèmes qui ne peuvent connaître l'extérieur que par l'intermédiaire du facteur température. Nous signalerons comme particulièrement remarquables parmi ces systèmes les *thermomètres* et les *thermostats*.

Tout thermomètre doit posséder les deux propriétés suivantes :

1° Comme on vient de le dire, il n'est sensible qu'à des influences thermiques, du moins dans les conditions où on l'utilise ;

2° Son état est fixé dès que sa température est fixée, redevenant toujours le même, dès que la température redevient la même. Ainsi un fil élastique ou un dynamomètre reprend le même état dès que la tension reprend la même valeur ; ainsi encore, dans un électro-

mètre, le champ redevient le même pour une même force électromotrice.

Un thermomètre pourra donc être *gradué* une fois pour toutes, et, dès lors, s'il se trouve en équilibre thermique avec un objet quelconque, on saura par simple lecture la température de cet objet, *à ce moment*.

Si l'on est assuré que, dans les conditions de l'expérience, la mise en équilibre du thermomètre et de l'objet n'a pu faire varier que d'une façon insignifiante la température de cet objet, on aura du même coup *mesuré* la température supposée inconnue de cet objet (1).

64. **Thermostats.** — Tout thermostat doit posséder les deux propriétés suivantes :

1° Comme un thermomètre, il ne connaît l'extérieur que par l'intermédiaire du facteur température;

2° Sa température reste invariable quels que soient les changements qu'il subit, ou, tout au moins, elle est assujettie à varier extrêmement peu.

Un bon exemple de thermostat nous est donné par le calorimètre à *glace fondante*. Toute influence extérieure (2) se traduit d'abord par un échauffement ou un refroidissement local (qui sera toujours petit si la matière du thermostat est convenablement *agitée*), puis se traduit en définitive, quand l'équilibre est retrouvé, par la fusion d'une certaine quantité de glace ou la congélation d'une certaine quantité d'eau, la température ayant exactement repris sa valeur initiale.

Un thermostat théoriquement moins bon, mais plus pratique, sera réalisé par une grande masse d'eau, maintenue en équilibre thermique par une agitation convenable.

Il arrive fréquemment que l'on désigne un thermostat par l'ap-

---

(1) Je ne crois pas utile de rappeler ici, à titre d'exemples, les types bien connus des différents thermomètres employés.

(2) En toute rigueur, la pression extérieure a une action. Un exemple théoriquement parfait de thermostat, comme nous verrons plus loin (n° 273), serait donné par un système de volume invariable, formé de glace, d'eau et de vapeur d'eau en équilibre.

pellation de *source de chaleur*. Ce langage, d'ailleurs expressif, a l'inconvénient d'insinuer l'hypothèse d'un *fluide calorifique*, et date en effet du temps où cette hypothèse était en faveur.

65. J'observerai enfin, en terminant cette analyse, que, plus nettement encore que la pression (n° 53), la température peut agir comme *facteur interne d'action*. J'entends par là que, même en un système à température bien uniforme, l'allure ou l'état terminal d'une réaction pourront être très différents, suivant la position qu'occupe cette température dans l'échelle physique des températures. Les exemples connus de cette influence sont extrêmement nombreux; citons, au hasard, ce fait constant qu'une élévation de température accroît les vitesses de réaction.

***

LES RADIATIONS.

66. **Actions de la lumière.** — Même à température maintenue constante, on peut modifier de la matière en l'éclairant par une lumière de longueur d'onde déterminée. Il y a là un nouveau moyen d'action dont l'importance, d'abord mal reconnue, commence à apparaître comme probablement très grande.

Peut-être, en l'état actuel de nos connaissances, serait-il téméraire d'affirmer qu'on peut encore ici définir une grandeur ayant les caractères des facteurs d'action précédemment définis. Il semble possible que, pour chaque longueur d'onde, l'intensité, ou une fonction convenable de l'intensité, possède ces caractères.

67. Enfin, la découverte à peine commencée des transformations profondes que les différentes espèces de *rayons cathodiques* et de *rayons* X peuvent produire dans la matière, nous révèle deux modes nouveaux d'action, longtemps insoupçonnés, et qui pourtant semblent jouer dans la nature un rôle très important (physique solaire, aurores boréales, etc.).

Ceci devra nous laisser l'impression que les moyens physiques par lesquels la matière agit sur la matière sont peut-être beau-

coup plus nombreux que ceux dont nous avons jusqu'à présent pris conscience [1].

*
* *

ACTIONS CHIMIQUES.

68. **La concentration.** — On peut enfin agir sur de la matière *par voie chimique,* en la mettant au contact de certaines substances bien déterminées, l'effet produit par une substance ne pouvant en général être produit par aucune autre.

Tel est le cas pour toute *diffusion :* si l'on met en contact deux masses d'eau bromée, inégalement riches en brome, une transformation se produit aussitôt, et du brome passe de la solution la plus concentrée à la solution la moins concentrée, jusqu'à ce que la concentration soit devenue uniforme. Nous aurions ainsi droit de dire que la *concentration,* ou masse par unité de volume, est un facteur d'action, toute inégalité entre les valeurs de ce facteur en deux points voisins déterminant une transformation.

Mais une complication se présente, qu'un exemple mettra nettement en lumière. Mettons en contact deux solutions de brome, l'une dans l'eau, l'autre dans le chloroforme. Quand même cette dernière serait déjà un peu plus riche en brome, elle s'enrichira encore au contact de la solution aqueuse, et, quand l'équilibre sera atteint, la concentration du brome dans le chloroforme sera beaucoup plus grande que dans l'eau.

Nous pourrions passer outre, en nous rappelant que, dans le cas de la pression, nous avons rencontré déjà une complication analogue (n° 51), à la vérité moins marquée dans les conditions ordinaires d'expérience. Nous nous contenterions de dire que l'uniformité de concentration est nécessaire à l'équilibre tant que l'on ne traverse pas une surface de discontinuité. Mais nous verrons bientôt qu'il est possible de définir une grandeur qui a même valeur,

---

[1] Par exemple, le rôle de l'effluve dans certaines réactions chimiques n'est pas élucidé. Il me paraît possible, mais non certain, que cette action se réduise à la superposition d'actions thermiques et d'actions dues à des rayons cathodiques et à des rayons X très *doux.*

dans l'état d'équilibre, pour le brome en solution aqueuse et en solution chloroformique : ce sera le *potentiel chimique* du brome dans le système. Nous verrons en même temps comment de telles grandeurs jouent un rôle capital dans toute action chimique.

Mais, pour approfondir avec fruit cette notion, il nous est nécessaire d'aller beaucoup plus avant que nous n'avons fait dans l'étude des actions d'origine physique; on voudra bien ne voir en ce paragraphe qu'une indication ayant pour but de préparer l'esprit à l'étude précise qui sera l'objet du Chapitre VIII de ce Livre.

CHAPITRE III.

LE PRINCIPE D'ÉQUIVALENCE ET LA NOTION D'ÉNERGIE.

69. Nous avons défini, dans le Chapitre qui précède, les facteurs d'action, mais nous avons à peine réfléchi aux transformations mêmes que provoquent ces facteurs. C'est ce que nous allons faire maintenant; nous atteindrons ainsi à l'énoncé de certaines lois restrictives extrêmement générales, qui, dans l'infinie variété des transformations imaginables, délimitent le champ des possibles et nous préviennent à l'avance de l'inutilité de certains efforts.

Parmi ces lois fondamentales figure le *principe d'équivalence*, dont nous nous occuperons tout d'abord, et dont on peut dire, en s'aidant d'une comparaison grossière, qu'il nous renseigne sur le prix dont il faut acheter un résultat donné.

Les difficultés qu'on éprouve à exposer et à comprendre ce principe me paraissent tenir pour une grande part à l'imperfection du langage employé et à l'abus de considérations métaphysiques. J'ai donc cherché surtout à éviter ces deux inconvénients, me résignant, lorsque je l'ai cru nécessaire, à employer des expressions nouvelles.

70. **Changement d'un système.** — Lorsqu'on dit qu'une fonction y de la variable x prend l'accroissement $(y_2 - y_1)$ quand la variable subit l'accroissement $(x_2 - x_1)$, on ne fait aucune hypothèse sur les valeurs intermédiaires que prend la fonction dans l'intervalle (x_1, x_2).

De même, je considérerai le *changement* d'un système comme entièrement défini par la connaissance de l'état initial A et de l'état

final B du système considéré, quels que puissent être les états intermédiaires pris successivement par ce système durant l'intervalle de temps considéré, ou, en d'autres termes, quelle que soit l'évolution du système entre les états A et B.

Le passage d'un de ces états à l'autre peut se faire d'une infinité de manières, de même qu'il existe une infinité de chemins qui mènent d'un point à un autre; mais cela n'importe pas : c'est la différence *brute* entre l'état initial et l'état final qui définit le changement.

Par exemple le changement subi par 1^{kg} d'eau d'abord solide à 0°, puis liquide à la même température, est défini par là même, et sans qu'on ait à se préoccuper de savoir si l'on a obtenu ce résultat en mettant la glace sur un fourneau, ou en la soumettant à des frottements, ou en la sublimant, puis en la condensant, ou de toute autre manière (¹).

J'insiste bien sur ce point qu'un changement est entièrement défini par la différence brute entre l'état initial et l'état final. Si, par exemple, nous comprimons une masse gazeuse, nous ne chercherons pas à décomposer ce changement en fractions séparément relatives aux différentes propriétés, température, densité, indice de réfraction, etc. Bien entendu, cela ne nous est pas interdit, mais en général une telle décomposition n'aurait aucun sens précis, et il nous suffira de regarder le changement du gaz comme un tout, donné par l'expérience. Au contraire, et comme la décomposition présente alors un sens parfaitement net, s'il arrive qu'un système soit décomposable en systèmes partiels, faciles à délimiter (par exemple 1^{g} de soufre à côté de 1^{g} d'eau), nous pourrons toujours regarder le changement total comme formé par la *juxtaposition* des changements des deux systèmes partiels.

71. Changements identiques. — Imaginons maintenant deux systèmes aussi différents qu'on voudra, mais tels que pour chacun d'eux le changement réside uniquement dans ce fait que 1^{kg} de glace est remplacé par 1^{kg} d'eau, tout le reste du système ayant repris l'état initial; par définition, les changements des deux sys-

(¹) Dans cet exemple, l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre; il va de soi qu'en général il n'en sera pas ainsi.

tèmes seront considérés comme identiques. Plus généralement, on dira que deux systèmes ont subi le même changement si ce qu'il y a de différent entre l'état initial et l'état final est le même pour les deux systèmes.

72. **Changements inverses.** — Enfin, de même qu'à tout nombre on peut faire correspondre un nombre égal en valeur absolue, mais de signe contraire, ou à tout segment un segment opposé ayant pour origine l'extrémité du précédent, et pour extrémité son origine, de même à tout changement AB correspondra un *changement inverse* BA, l'état initial de chacun des deux changements étant l'état final de l'autre.

Ici encore, bien entendu, l'évolution subie par le système n'entre pas en question, et le changement BA sera inverse du changement AB, même si l'évolution du système entre B et A est sans rapport aucun avec celle du système entre A et B. Par exemple, le changement $\overrightarrow{\text{eau-glace}}$ est inverse du changement $\overrightarrow{\text{glace-eau}}$, quand même on aurait obtenu le premier par congélation et le second par évaporation, puis liquéfaction de la vapeur.

De même qu'en beaucoup de questions la valeur absolue d'un nombre importe plus que son signe, de même nous verrons bientôt que deux changements inverses l'un de l'autre possèdent en commun des propriétés importantes.

Lorsque, un changement AB ayant d'abord été produit, on produit le changement inverse, en ramenant le système à son état initial, on peut dire, pour abréger, que le changement AB a disparu; c'est ce que nous ferons dans la suite.

73. **Changement d'un système matériel donné.** — En employant le mot un peu vague de *système,* j'ai d'abord voulu laisser à la notion de changement toute sa généralité. Par exemple, nous pouvons parler du changement subi par une plante en un temps donné, cette plante ayant perdu ou gagné de la matière. Toutefois, en ce qui regarde les systèmes matériels, il nous sera commode et possible de toujours décomposer la matière étudiée en systèmes chimiquement isolés (n° 15), c'est-à-dire assujettis à ne pas perdre ou à ne pas gagner de matière. Aussi, à moins que le contraire ne soit formellement spécifié, il sera toujours entendu, quand je parlerai

d'un système matériel, qu'il s'agit d'un système qui, pendant la durée de l'observation, reste *chimiquement isolé*. Cette précaution éliminera les cas de diffusion sur le pourtour du système. Mais les diffusions ou pénétrations de matière pourront se produire entre deux parties contiguës d'un système donné. Si par exemple on considère un morceau de sucre qui fond dans l'eau, je n'emploierai pas l'expression de *système matériel* pour désigner le sucre seul ou la solution seule, mais pour désigner l'ensemble qu'ils forment. De même, si l'on reprenait le cas d'une plante vivante, j'envisagerais non cette plante seule, mais un système à masse invariable formé par la plante et par une certaine quantité de terre et d'air.

74. Changement d'une région donnée de l'éther. — Je ne pense pas qu'on puisse exposer de façon simple le principe d'équivalence sans considérer aussi les changements qui se produisent en des régions vides de toute matière, dans l'éther (n° 43).

Ici encore, la connaissance de l'état initial et de l'état final suffit à la définition. Considérons, par exemple, une ampoule de verre scellée et vide, supposée placée d'abord dans la glace fondante, puis dans l'eau bouillante. Nous savons qu'un thermomètre placé en tel point qu'on voudra de cet espace vide ne donnera pas la même indication dans les deux cas. En d'autres termes, reprenant le langage de l'action de milieu, nous devons dire que l'éther intérieur au ballon à la fin de l'expérience n'a pas le même état que l'éther intérieur au ballon au début de l'expérience. Le changement, à l'intérieur de ce ballon, se trouve dès lors défini comme pour un système matériel.

Je ne me suis pas préoccupé du mouvement que pouvait avoir le ballon relativement aux axes absolus (n° 45) ou à tout autre système d'axes. Et en effet cela n'est pas nécessaire à la définition : c'est ainsi qu'un observateur placé sur un bateau pourrait définir et étudier les changements produits en un point du sillage, point donné par sa position relativement au bateau.

De façon générale, on regardera le changement d'une région donnée de l'éther comme défini par les indications que donneraient des appareils explorateurs supposés placés dans cette région au début et à la fin de l'intervalle de temps considéré.

Les paragraphes qu'on vient de lire contiennent seulement des

définitions; à présent nous pouvons aborder l'exposé de certaines propositions générales que l'on a pu induire d'un nombre immense d'observations, et dont l'ensemble forme le principe d'équivalence.

DÉPENDANCE RÉCIPROQUE DES CHANGEMENTS.

75. L'observation la plus banale montre que les changements qui se réalisent dans des systèmes voisins ne sont pas indépendants les uns des autres. Tout le monde sait, par exemple, qu'une pierre chaude mise dans de l'eau froide échauffe cette dernière, en même temps qu'elle se refroidit, et que ces deux phénomènes sont liés l'un à l'autre, ou, comme on dit, que l'un est la *cause* de l'autre. De façon un peu plus précise on observe que, le plus souvent, un changement déterminé ne peut affecter un système sans entraîner nécessairement quelque changement à l'extérieur du système, le mécanisme par lequel se produit cet enchaînement faisant, d'ailleurs, toujours intervenir quelqu'un de ces facteurs de transformation que d'abord nous avons dû considérer.

Quelques exemples nous feront comprendre en quoi consiste cette *causalité*, cet enchaînement nécessaire.

76. L'abaissement d'un poids ne peut se produire seul. — Nous pouvons envisager en ce sens un type remarquable de changements, concernant les déformations qui peuvent affecter un champ de force électrique, magnétique ou de gravitation.

Pour donner un exemple familier relatif à cette dernière classe de champs de force, considérons un corps pesant quelconque d'abord en équilibre à un certain niveau, et supposons qu'après un certain temps on retrouve le même corps en équilibre à un niveau inférieur, sans qu'il ait d'ailleurs subi aucune autre modification [1].

Une observation attentive a montré que le changement ainsi défini ne peut jamais se produire seul, mais qu'il est nécessaire-

---

[1] Cette restriction est essentielle : soit, par exemple, dans une enceinte à la température de fusion du mercure, une bille de mercure qui tombe dans un champ magnétique très intense; elle peut descendre très lentement et ne produire aucun changement extérieur, mais du mercure aura fondu, donc le mercure n'aura plus les propriétés qu'il avait au niveau supérieur.

ment accompagné d'un effet extérieur. Par exemple, le poids en tombant aura fait remonter un autre poids, comme il arrive dans les machines telles que la poulie, le moufle, le treuil; ou bien, en actionnant des palettes à l'intérieur d'un calorimètre plein d'eau, il aura provoqué l'échauffement de cette eau; ou bien, tombant en chute libre sur un lit de glace fondante, il aura provoqué la fusion d'une certaine quantité de glace; bref, *et sans qu'une démonstration rigoureuse soit possible,* on acquiert la conviction que jamais le changement considéré ne se réalisera, sans qu'il se produise en même temps quelque chose qui ne se serait pas produit si le poids n'était pas descendu.

77. **La causalité.** — D'un point de vue philosophique on pourrait faire et l'on a fait une objection qui paraîtra peu sérieuse à tout expérimentateur. Je dis que l'effet du changement se reconnaît à ceci qu'il n'aurait pas eu lieu en l'absence de ce changement. Pour être rigoureux, cela supposerait qu'on pût réaliser deux systèmes identiques, dont l'un servirait de témoin, tandis qu'on provoquerait le changement en question dans l'autre. Mais cela même implique une action extérieure supplémentaire relative au second système, et dont il faut discuter le rôle. Précisons par un exemple : dans une expérience faite par Joule, en faisant jouer un déclic on provoque la chute d'un poids et, du même coup, l'échauffement d'une certaine masse d'eau. Je dis que cet échauffement résulte de la chute du poids, qu'il en est l'effet, car il ne se serait pas produit si le poids n'était pas tombé; en toute rigueur il faudrait ajouter : et si le déclic n'avait pas joué. Cette addition paraîtra inutile si l'on réfléchit qu'on peut réaliser un déclenchement assez délicat pour que l'action extérieure supplémentaire devienne aussi faible qu'on veut, aussi difficilement perceptible qu'on veut, alors que l'échauffement tend vers une limite finie et fixe dépendant seulement du poids employé et de la hauteur de chute. C'est cela qu'on exprime en disant que l'un des deux changements est l'effet de l'autre.

Cette discussion nous montre toutefois qu'une différence insignifiante dans les actions extérieures relatives à deux systèmes identiques peut, comme dans ce cas, suffire à faire évoluer les deux systèmes de façon très différente. Une différence aussi faible qu'on

veut dans les antécédents peut ainsi conduire à des conséquents aussi différents qu'on veut : il ne faut donc pas appliquer sans précaution le postulat de causalité, et il ne faut pas déduire comme certain, du fait que deux systèmes sont pratiquement identiques, que leur évolution ultérieure sera pratiquement la même.

Mais, si des divergences se produisent, elles obéiront au principe de l'équivalence, tel qu'il va bientôt être énoncé. *C'est pourquoi l'on pourra considérer ce principe comme donnant une forme sous laquelle se laisse expérimentalement saisir la causalité.*

78. **Impossibilité du « mouvement perpétuel ».** — Comme l'abaissement d'un poids, le changement inverse, c'est-à-dire l'élévation d'un poids, se montre nécessairement lié à un phénomène extérieur : il est impossible que le poids descendu remonte, si l'on n'achète pas ce résultat au prix de quelque autre changement, qui sera par exemple la descente d'un autre poids, agissant par l'intermédiaire d'un treuil, ou le déplacement de corps électrisés dans un champ électrique, etc.

De même, la distance entre deux corps électrisés ou deux pôles d'aimant ne peut diminuer ou grandir sans entraîner quelque autre changement, et il en est généralement de même pour toute déformation d'un champ de force.

De ces propositions résutle ce qu'on a nommé, très improprement, l'*impossibilité du mouvement perpétuel.*

79. Ces déformations ont pour siège l'espace que sillonnent les lignes de force qui dessinent le champ considéré ; ce sont en réalité des CHANGEMENTS DE L'ÉTHER et non de la matière. Quand par exemple deux corps électrisés se sont approchés l'un de l'autre, l'espace qui les environne a pris des propriétés différentes, comme en pourront témoigner certains appareils explorateurs, et c'est ce changement de propriétés qui ne peut se produire sans être accompagné d'un effet extérieur.

80. **Changement dans la vitesse d'un mobile.** — Un autre exemple de changement nécessairement lié à quelque phénomène extérieur nous est donné par tout accroissement, ou toute diminution, dans la vitesse que possède un mobile relativement à un système d'axes de Galilée (n° 37). Un tel changement ne peut se produire sans

entrainer nécessairement quelque effet qui ne se fût pas produit si la vitesse n'avait pas varié.

Il est alors moins évident que dans le cas précédent, mais il parait pourtant probable qu'il s'agit là encore d'un changement de l'éther. Nous verrons plus tard, et nous avons déjà annoncé (n° 23), que tout corps est peut-être constitué par un amas de corpuscules d'électricité négative et d'électricité positive, qui nécessairement compensent leurs actions de façon qu'à distance expérimentalement appréciable le champ électrique soit pratiquement nul. Quand le corps se meut, chacun de ses corpuscules participe au mouvement, et, en son voisinage, il se crée, par suite du mouvement, une perturbation dans la distribution des lignes de force électrique, accompagnée de la formation d'un champ magnétique. Tant que la vitesse est constante, la déformation de l'éther reste la même, à la façon du sillage d'un bateau : mais si la vitesse varie, cette déformation électromagnétique varie : en cela consisterait le changement considéré.

81. **Changements d'état.** — Toujours dans le même ordre d'idées, il ne peut arriver que de l'eau, d'abord à l'état de glace, passe à l'état liquide [1], sans qu'il se produise nécessairement par ailleurs quelque autre changement : ce sera par exemple la descente d'un poids (expérience de Joule) ou l'abaissement de température de quelque autre système matériel (puits de glace, calorimètre Bunsen); ou ce sera la variation définie par la transformation à 0° et à volume constant d'un mélange d'hydrogène et de chlore en acide chlorhydrique, ou encore ce sera la disparition, dans l'éther, d'ondes lumineuses, comme il arrivera dans les cas nombreux où le rayonnement intervient, etc.

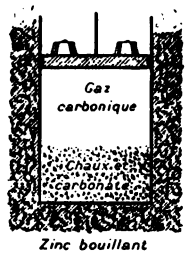
Réciproquement, le changement inverse eau $\rightarrow$ glace est, lui aussi, nécessairement accompagné d'un effet extérieur. Plus généralement, il en sera ainsi pour tout changement d'état.

82. **Changements chimiques.** — De même enfin, et j'arrêterai là cette énumération, la majeure partie *des changements chimiques* entraîneront des effets extérieurs : par exemple, la forma-

[1] Je rappelle qu'il n'est pas nécessaire que ce changement résulte d'une fusion (n° 70).

ion de carbonate de chaux, à partir de gaz carbonique et de haux, à la température d'ébullition du zinc et sous la pression

Fig. 10.



constante de $0^{atm\ C.G.S}$,69, exigera pour se produire l'abaissement d'un poids et la vaporisation d'une certaine masse de zinc (*fig.* 10).

Bref, dans le cas général, un changement est accompagné de changements extérieurs auxquels il est enchaîné par une causalité rigoureuse. En cherchant à délimiter ce retentissement extérieur d'un changement donné, nous allons être conduits au principe d'équivalence.

CHANGEMENTS ISOLABLES.

83. **Changements isolables, par compensation intérieure.** — Considérons de nouveau un corps pesant qui descend d'une certaine hauteur. L'effet de ce changement peut se trouver superposé à des effets d'autres changements, en sorte qu'il soit difficile de le démêler, de le délimiter nettement. Mais cette difficulté disparaîtra si l'on prend certaines précautions. Tel sera le cas si, par exemple, on laisse tomber le poids dans un *système isolé* (n° 62) formé de glace fondante [1]. L'équilibre, un instant troublé, se rétablit bientôt : mais une certaine quantité de glace est devenue liquide, et cela définit l'effet produit par l'abaissement du poids. Ces deux changements : glace fondue et poids abaissé, épuisent exactement leurs effets l'un par l'autre; je dirai qu'ils *se neutralisent*.

L'ensemble de ces deux changements forme évidemment un changement qui, grâce à une compensation intérieure, n'a pas eu

[1] On peut préciser un peu plus : la glace fondante et le corps pesant P seront contenus dans une enceinte rigide, thermiquement isolée. Pour amoindrir

d'effet à l'extérieur. J'appellerai *changement isolable* tout changement qui peut ainsi être réalisé sans être lié à aucun changement extérieur. On pourrait objecter que, s'il n'y avait pas du tout de changement extérieur, le changement considéré ne se produirait pas. J'ai déjà répondu à cette objection (n° 77) qui force d'ailleurs, si l'on veut être tout à fait rigoureux, à dire : *un changement est isolable s'il peut être réalisé au prix d'un changement extérieur infiniment petit,* comme peut être le jeu d'un déclic ou l'ouverture d'un robinet.

Il nous arrivera également de dire qu'un tel changement est *spontanément réalisable.*

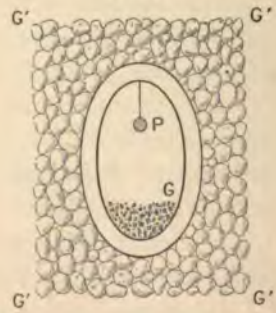
Dans l'exemple qui vient d'être donné, un changement d'un système matériel (glace fondante) neutralise un changement d'une région de l'éther (champ de gravitation terrestre). Nous rencontrerons bientôt des exemples où les deux systèmes altérés sont matériels. Enfin, les changements qui se neutralisent peuvent être tous deux relatifs à l'éther.

Tel est le cas lors de la propagation d'ondes luminifères dans le vide. Le changement qui se produit lorsque l'onde quitte une région de l'éther est exactement neutralisé par celui qui se produit dans la région où pénètre alors cette onde.

---

l'influence d'une imperfection dans cet isolement thermique, l'enceinte sera entourée par d'autre glace fondante, ce qui fera tomber presque à rien les causes d'échauffement ou de refroidissement local par rayonnement ou conductibilité.

Fig. 11.



Au surplus, on pourra, si l'on veut, s'assurer de l'efficacité de ces précautions en vérifiant que la couche extérieure de glace fondante contiguë à l'enceinte n'a subi aucun changement pendant l'expérience (*fig.* 11).

Tel paraît encore être le cas pour ceux des changements de l'éther qui, en définitive, se réduisent, au moins approximativement, à une translation d'un champ de force relativement à des axes de Galilée. C'est ainsi que l'on peut déplacer un corps pesant d'un point à un autre d'un plan horizontal, sans effet extérieur, même si le corps pesant est un aimant.

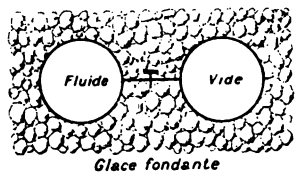
Il est intéressant d'observer que, si l'on se place au point de vue hypothétique indiqué au n° 80, le changement sans effet extérieur, donc isolable, qui résulte à chaque instant de la translation rectiligne et uniforme d'un mobile vis-à-vis d'axes de Galilée, appartient au type que l'on vient de définir : *translation d'une perturbation de l'éther.*

84. Changements isolables sans compensation intérieure apparente. — Outre les changements qui sont isolables grâce à une compensation intérieure manifeste, en sorte qu'ils apparaissent comme résultant évidemment de la juxtaposition de deux ou plusieurs changements qui se neutralisent réciproquement, il existe des changements isolables où cette compensation intérieure, si elle existe encore, n'apparaît pas avec évidence.

Par exemple on peut, avec un effet extérieur négligeable, faire changer la forme d'une masse fluide de température et de pression fixées, pourvu que son volume ne varie pas, et l'on n'aperçoit pas de compensation intérieure.

Il est vrai que, somme toute, chaque portion du fluide reste identique à elle-même; l'exemple n'est donc pas bien démonstratif. Mais une découverte de Joule nous fournit un exemple meilleur, dont la connaissance nous sera utile à d'autres égards, et que je vais donner avec quelque détail.

Fig. 12.



Imaginons deux récipients rigides, plongés dans la glace fondante (*fig.* 12). L'un de ces récipients contient une masse fluide

quelconque, et peut communiquer par le moyen d'un robinet avec l'autre récipient d'abord vide. On tourne le robinet; le fluide se détend, et, quand l'équilibre est rétabli, a nécessairement de nouveau la température de la glace fondante. Mais il y a un changement extérieur notable, effet de cette détente isotherme : de l'eau s'est congelée.

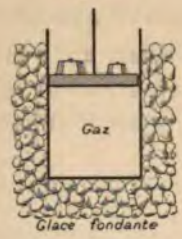
Recommençons l'expérience toujours avec la même masse de fluide, et sans changer le mode opératoire, mais avec des récipients de plus en plus grands. Nous constaterons que le changement extérieur devient de plus en plus petit, au point de se trouver pratiquement nul quand le fluide comprimé dans le premier récipient a pris les propriétés connues des gaz. *La détente isotherme d'une masse gazeuse peut se réaliser sans effet extérieur.* C'est donc un changement isolable, qui d'ailleurs, ainsi qu'on vient de voir, s'est présenté de façon naturelle comme limite d'une suite de changements ayant un effet extérieur. Bien entendu, ce même caractère aurait pu être signalé dans le cas du changement isolable formé de l'abaissement d'un poids et de la fusion de glace en un système isolé : il aurait suffi d'observer que cet isolement ne peut être atteint que par une série de perfectionnements successifs.

Mais, ce qui apparaît comme un caractère nouveau, c'est qu'on ne perçoit pas directement, ici, le changement isolable comme formé par la juxtaposition de deux ou plusieurs changements se neutralisant réciproquement. Je tiens pourtant à dire que je ne crois pas qu'il y ait différence de nature entre ces deux sortes de changements isolables que je viens de distinguer. En particulier, dans le cas de la détente d'un gaz, la théorie cinétique, supposée admise, permet aisément de ramener cette détente au premier type (avec compensation intérieure). Mais je ne veux pas introduire ici d'hypothèse inutile aux raisonnements qui vont suivre, et vis-à-vis desquels il est indifférent que les deux sortes de changements isolables soient irréductibles ou non.

85. **Un changement isolable n'est pas toujours isolé.** — Il est essentiel d'observer que si, en employant un certain mode opératoire, un changement *peut* s'accomplir sans effet extérieur, il ne s'ensuit pas du tout qu'il en soit de même pour tout autre mode opératoire : un changement isolable n'est pas toujours *isolé*.

Ainsi, comme nous venons de le dire, la détente isotherme d'un gaz peut s'effectuer sans effet extérieur; elle est isolable. Mais on peut aussi obtenir le même changement, non isolé cette fois, en laissant le gaz se détendre dans un corps de pompe, sous un piston chargé de poids (*fig.* 13). Alors de l'eau se congèlerait à l'extérieur

Fig. 13.



en même temps que les poids remonteraient : il y aurait un effet extérieur formé par ces deux changements. Nous reviendrons plus loin (n° 94) sur ce que présente de particulier un pareil effet extérieur.

86. **Les changements indifférents.** — Un changement isolable est, de ce fait même, spontanément réalisable; nous verrons bientôt qu'il ne peut en être ainsi du changement inverse. Mais ce second changement est spontanément destructible. Par exemple, le changement qu'éprouve une masse gazeuse par réduction isotherme de son volume, qui est le changement inverse d'une détente de Joule, disparaîtra spontanément quand cette détente se produira, ou, mieux, c'est la même chose de dire que ce changement a disparu (n° 72), ou que la détente s'est produite.

Je réunirai dans une même catégorie les changements isolables et leurs inverses, et j'appellerai *changements indifférents* les changements de cette catégorie. *Un changement indifférent est donc défini comme* POUVANT *ou bien apparaître ou bien disparaître sans que l'extérieur en soit averti.*

On verra bientôt que les changements indifférents tiennent, à certains égards, dans l'ensemble des changements une place comparable à celle que tient le nombre zéro dans la série des nombres.

Je vais maintenant étudier quelques types intéressants de changements isolables grâce à une compensation intérieure évi-

dente, et cette discussion même, qui d'ailleurs se trouvera suivre l'ordre historique des découvertes, nous suggérera l'énoncé général du principe d'équivalence.

L'ÉQUIVALENCE DES MÉCANISMES.

Premier type remarquable : Machines simples. — 87. Considérons un poids P qui descend d'une hauteur h. On voit aisément qu'en utilisant un treuil convenable, cet abaissement du poids P pourra avoir comme effet, et comme effet unique, l'élévation d'un second poids P′ d'une hauteur h' sous la seule condition

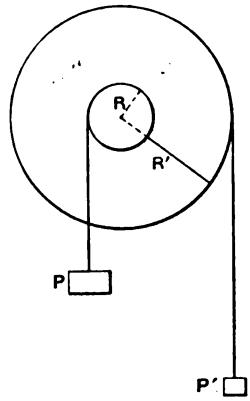
$$P'h' = Ph.$$

Détaillons ce point : sur les deux poulies solidaires de rayons R et R′ qui forment le treuil sont enroulés des cordons, soutenant les poids P et P′ (*fig.* 14). Il y a équilibre si les rayons R et R′ vérifient l'égalité

$$PR = P'R',$$

ainsi qu'il résulte d'une application évidente de la règle de composition des forces parallèles (n° 9). Les frottements sur l'axe sont

Fig. 14.



supposés négligeables (en sorte que la rotation du treuil sur lui-même soit un changement indifférent); alors, sous l'action de la plus légère surcharge, P descendra et P′ remontera.

Dès que P sera descendu de la hauteur h, on arrêtera le mouvement, au prix d'un phénomène extérieur d'autant moins important que les vitesses des poids seront plus faibles, et, par suite, aussi insignifiant qu'on voudra; l'ascension du poids P′ sera donc bien le seul effet de l'abaissement du poids P. Or ce poids P′ aura remonté d'une hauteur h' telle que

$$\frac{h}{R} = \frac{h'}{R'},$$

car l'un ou l'autre de ces rapports est égal à l'angle dont le treuil a tourné. Multipliée membre à membre par la précédente, cette égalité donne bien

$$Ph = P'h'.$$

88. **Un principe de Galilée.** — Ainsi, par le moyen d'un treuil, et en acceptant de laisser descendre le poids P de la hauteur h, nous pouvons élever un poids arbitraire P′ d'une hauteur h' déterminée par l'équation $P'h' = Ph$. Rien d'autre ne se produit alors, et l'on peut dire que le premier changement est le prix dont on a payé le second. Serait-il possible de faire un marché plus avantageux?

Par exemple, en laissant descendre de 10^m un poids de 5^{kg}, nous pouvons élever de 5^{cm} un poids de 1000^{kg}, sans production d'autre effet extérieur. Mais pouvons-nous espérer construire une machine qui, au prix du même abaissement, élèverait de 5^{cm} un poids différent, par exemple un poids de 1200^{kg}, toujours sans production d'autre effet extérieur?

Galilée, le premier, eut la gloire de répondre négativement à cette question et de poser en principe l'*équivalence des différents mécanismes* qui permettent de neutraliser un abaissement de poids par une élévation de poids.

Tâchons de mettre ce principe sous une forme généralisable. Pour cela, reprenons l'exemple qui vient d'être donné : nous savons, en abaissant 5^{kg} de 10^m (changement C), élever 1000^{kg} de 5^{cm} (changement K). Nous affirmons qu'au prix du même abaissement, nous ne pourrons jamais élever $(1000^{kg} + 200^{kg})$ de 5^{cm} (changement K_1). Or ce dernier changement se compose tout d'abord du changement K et, en outre, d'un changement K′ (200^{kg} élevés

de 5^{cm}). En affirmant que C ne peut être neutralisé par K_1, nous affirmons donc un cas particulier de la proposition suivante :

Si, au prix d'un changement C, *on sait obtenir un changement* K, *on ne pourra jamais, de quelque façon qu'on s'y prenne, obtenir, au prix de ce même changement* C, *un changement* (K + K').

Dans le cas où C, K et K' désignent des élévations ou abaissements de poids, cette proposition est le principe même qu'affirmait Galilée. Mais nous pouvons nous demander si elle ne reste pas vraie dans le cas où C, K et K' désigneraient des changements appartenant à d'autres catégories, ou même des changements quelconques.

C'est là une induction très hardie, du moins au point où nous sommes arrivés. Pourtant cette induction va former, presque sans retouches, le principe d'équivalence.

Deuxième type : Calorimétrie et Thermochimie. — 89. Un second type remarquable de changements isolables se présente dans les opérations calorimétriques ; un exemple suffira pour conduire la discussion. Considérons 1^{kg} de mercure d'abord à 100° puis à 0° ; de bien des manières, et, en particulier, par contact ou par rayonnement, on peut neutraliser par la fusion d'une certaine quantité de glace le changement subi par cette masse de mercure ; dans tous ces cas on obtiendra toujours la même quantité de glace fondue, soit à peu près 42^g, et l'on affirmera, par extension, qu'il n'en peut pas être autrement.

Imaginons un instant qu'il en puisse être autrement, et que, au prix du même changement C subi par le mercure, on puisse obtenir, suivant le dispositif employé, ou bien 42^g de glace fondue (changement K), ou bien 52^g de glace fondue (changement K_1). On voit de suite que le changement K_1 est formé par la juxtaposition de deux changements : fusion de 42^g de glace, ce qui est le changement K, et, en outre, fusion de 10^g de glace (changement K').

Ici encore, suivant le dispositif employé, on pourrait, au prix d'un même changement, obtenir indifféremment deux résultats dont l'un serait formé, d'abord du premier résultat, et, en surplus, d'un résultat supplémentaire.

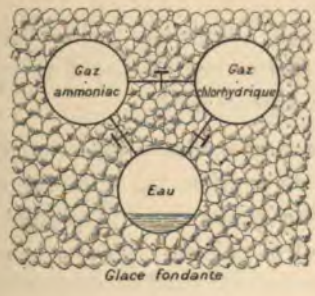
De nouveau nous sommes conduits à penser que, peut-être, cela n'est jamais possible, et nous prenons plus de confiance dans un énoncé que suggèrent deux groupes de phénomènes très différents.

On observera, en réfléchissant à l'exemple qui vient d'être donné, que si l'on veut accorder un sens aux recherches et aux définitions de la calorimétrie, on est forcé d'admettre l'équivalence entre les différents procédés employés pour neutraliser l'un par l'autre deux changements d'origine thermique (¹). Cette équivalence a donc été reconnue dès l'instant où l'on commença de telles recherches (XVIIIe siècle : BLACK). Malheureusement, au lieu de la traduire en un langage exempt d'hypothèses, on l'exprima par la théorie inutile et mauvaise de l'indestructibilité du calorique.

90. Un autre type de changements indifférents, grâce à une compensation intérieure, fera intervenir les réactions chimiques. On peut d'ailleurs considérer ce type comme une généralisation du précédent.

Imaginons, par exemple, un système (*fig.* 15) formé de trois ballons contenant respectivement du gaz ammoniac, du gaz chlorhydrique et de l'eau; ces trois ballons peuvent communiquer

Fig. 15.



par des robinets et le tout est plongé dans la glace fondante. On voit aisément que, suivant l'ordre dans lequel on ouvre les robinets, il y a plusieurs façons d'amener de cet état initial au même

(¹) Ce point me paraît trop souvent oublié dans l'enseignement.

état final la matière intérieure aux ballons. Une fois cet état final atteint, de la glace a fondu à l'extérieur et rien d'autre ne s'est produit. Nous avons donc plusieurs façons de neutraliser un changement chimique donné par la fusion d'une certaine quantité de glace. Ici encore, l'expérience montre que le procédé choisi est indifférent, et conduit toujours à la fusion de la même quantité de glace.

Affirmer cela, c'est évidemment affirmer un nouveau cas particulier de l'énoncé général déjà rencontré : *si* C *est neutralisable par* K, C *ne peut être neutralisé par* (K + K′). Le symbole C désigne cette fois une réaction chimique, K et K′ désignant des fusions de glace ou congélations d'eau. La portée de notre énoncé va en grandissant.

J'ai dû choisir à titre d'exemple théorique une action chimique particulière. Mais on généralise bien facilement le résultat ainsi atteint. Cette généralisation faite, dès 1840, par Hess, en un langage différent, joue un rôle capital en Thermochimie (¹). Comme dans les deux cas précédents, sa connaissance fut antérieure à l'énoncé général du principe d'équivalence.

Troisième type remarquable : Frottements. — 91. Une étude détaillée de certains frottements nous donnera enfin un type un peu plus complexe de changements indifférents par compensation intérieure (²).

Par exemple, on peut neutraliser par la fusion d'une certaine quantité de glace un abaissement donné d'un poids donné, et cela de bien des manières différentes :

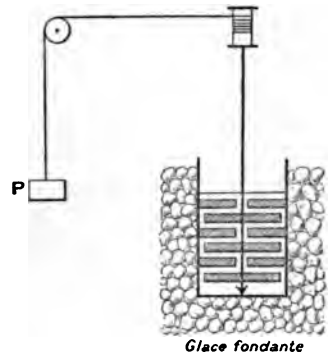
a. En tombant, le poids pourra faire tourner, par l'intermédiaire de cordons et de poulies, un agitateur à palettes dans un vase plein d'un liquide quelconque et plongé dans la glace fondante (*fig.* 16). D'autres palettes, fixées à la paroi du vase, rendront très grand le frottement produit dans le liquide par la rotation de l'agitateur, en sorte que le poids atteigne son niveau

(¹) Berthelot, *Recherches de Thermochimie*, 1865 : *Principe de l'état initial et de l'état final.*

(²) Ce type comprend presque toutes les expériences qui ont servi à la détermination de ce qu'on a nommé, en un langage abrégé, l'*équivalent mécanique de la calorie.*

définitif avec une vitesse aussi faible qu'on voudra. Alors, de la glace aura fondu autour du vase, et, avec telle approximation qu'on

Fig. 16.



voudra, aucun autre effet ne se sera produit, l'ensemble des deux changements ainsi réalisés formant bien un changement isolé.

b. Le poids pourra encore, placé sur un piston poreux, le faire passer par filtration au travers de l'eau d'un corps de pompe placé dans la glace fondante. Quand le poids sera descendu, de la glace aura fondu, aucun autre effet ne s'étant produit.

c. Le poids pourra, par l'intermédiaire d'un cordon, faire tourner un disque de cuivre d'abord à 0°, et placé dans un champ magnétique intense. Le disque tourne très lentement et s'échauffe; quand le poids est descendu de la hauteur donnée, on place le disque dans la glace fondante, où il reprend sa température initiale en provoquant la fusion d'une certaine quantité de glace. Ici encore, tout se réduit à de la glace fondue et à l'abaissement du poids.

Ce sont là des mécanismes bien différents, et l'on peut en imaginer d'autres; de plus, pour chacun d'eux on peut varier extrêmement les conditions de l'expérience; pourtant, avec des écarts qui ne dépassent pas les erreurs possibles, on trouve toujours qu'une même quantité de glace fondue correspond à un même abaissement du poids donné, à peu près à raison de 3^{cg} par kilogramme descendu de 1^{m}. Cette équivalence fut reconnue par Joule (1842).

Bref, on peut fondre de la glace en acceptant de laisser descendre des poids et sans qu'il se produise aucun autre effet extérieur. Mais on retrouve toujours alors, *à prix égal, résultat égal*. Ici encore, il y a *équivalence des mécanismes*.

Admettons un instant que cette équivalence n'existe pas. Alors le changement C (1^{kg} descendu de 1^{m}) pourra, grâce à un premier mécanisme, neutraliser la fusion de 3^{cg} de glace (changement K), ou, grâce à un second mécanisme, neutraliser la fusion, par exemple, de 5^{cg} de glace, c'est-à-dire tout d'abord le changement K et, en outre, la fusion de 2^{cg} de glace (variation K′). En affirmant que cela est impossible, nous sommes, pour la quatrième fois, conduits à penser que *si* C *est neutralisable par* K, *il ne sera jamais neutralisé par* (K + K′).

92. **Objections et retouche.** — Une retouche est pourtant nécessaire si l'on veut pouvoir poser en principe la proposition qui précède.

Il est d'abord évident que cette proposition n'est pas applicable au cas où K′ désignerait un changement isolable, donc spontanément réalisable. Dans ce cas, en effet, une fois C neutralisé par K, on pourrait à loisir produire K′ sans effet extérieur et, le changement d'ensemble (C + K + K′) n'ayant pas eu d'effet extérieur, on pourrait dire qu'en définitive on a neutralisé C par (K + K′). En d'autres termes, au prix du même changement C, on peut obtenir K ou bien (K + K′). Seulement, le changement additionnel K′ est de ceux qui ne coûtent rien.

En tenant compte de cette restriction, trop évidente pour être bien utile, il nous faut donc dire :

Nous sommes conduits à penser que, si C est neutralisable par K, il ne sera jamais neutralisé par (K + K′), à moins, bien entendu, que K′ ne désigne un changement isolable.

Mais voici un exemple qui va nous forcer à accentuer cette retouche :

Imaginons, comme au n° 85, un corps de pompe entouré de glace fondante et contenant un gaz maintenu en équilibre par un piston chargé de poids. Augmentons la charge : les poids s'abaissent, le volume du gaz décroît, et de la glace fond. L'ensemble des trois changements ainsi obtenus reste, d'ailleurs, sans effet exté-

rieur, en sorte que l'un quelconque de ces changements, par exemple l'abaissement du poids, peut être considéré comme neutralisé par les deux autres. Or, on trouvera encore en cette expérience, par kilogramme abaissé de 1^m, 3^{cg} de glace fondue. Ainsi le changement C (1^{kg} abaissé de 1^m), qui, d'après ce qui précède, peut être neutralisé par le changement K (3^{cg} de glace fondue), peut également être neutralisé par un changement (K + K′), si K′ désigne le changement subi par une masse gazeuse quand on réduit son volume à température constante.

Ce changement K′ n'est pourtant pas isolable, n'est pas spontanément réalisable. *Mais il est spontanément destructible* (par une détente de Joule), *donc appartient à la catégorie des changements indifférents* (n° 86).

Comme tout changement isolable appartient à cette même catégorie, nous réunirons cette retouche à la précédente, en disant :

Nous sommes conduits à penser que si C *est neutralisable par* K, *il ne sera jamais neutralisé par* (K + K′), *à moins que* K′ *ne désigne un changement indifférent.*

93. **Énoncé du principe d'équivalence.** — En résumé, trois études d'objet très différent, relatives : 1° aux machines simples, 2° à la Calorimétrie et à la Thermochimie, et 3° aux frottements, nous ont conduits à admettre trois principes partiels, respectivement relatifs aux trois catégories de phénomènes ainsi étudiées.

J'ai montré que chacun de ces principes partiels est exprimable par un énoncé beaucoup plus général, le même pour les trois cas, et qui, en tenant compte de la retouche imposée par le dernier exemple, semble pouvoir être applicable à toute catégorie de phénomènes.

Nous admettrons, sans pouvoir songer à le démontrer, que cet énoncé général, qui s'est trouvé convenir à des phénomènes très différents, est toujours vérifié, et nous dirons :

Si, au prix d'un changement C, *on a pu obtenir un changement* K, *on n'obtiendra jamais pour le même prix, quel que soit le mécanisme utilisé, tout d'abord le changement* K, *et en surplus un autre changement, à moins*

que ce dernier ne soit de ceux dont on sait par ailleurs qu'ils ne coûtent rien à produire ou à détruire.

Ou bien, en un langage plus correct et moins expressif :

Si l'on a une fois neutralisé le changement C *par un changement* K, *on n'arrivera jamais, de quelque manière qu'on s'y prenne, à neutraliser ce même changement* C *par un changement* (K + K′), *à moins que le changement additionnel* K′ *ne soit indifférent.*

Telle me paraît être la forme la plus générale du principe d'équivalence des mécanismes.

94. **Corollaire.** — Il résulte de ce principe que si un changement isolable (donc spontanément réalisable), telle une détente de Joule, ne se produit pas isolement, il est alors forcément neutralisé par un changement indifférent (¹).

On peut s'en rendre compte comme il suit :

Soit c le changement considéré.

1° Il est supposé isolable en certaines conditions d'expérience, et, par suite (n° 84), il peut être regardé comme étant la limite d'un changement γ neutralisé par un changement ε aussi insignifiant qu'on veut. Nous résumerons cela en disant que c est neutralisable par un changement nul N.

2° En d'autres conditions d'expérience, c est supposé apparaître comme cause (ou effet) d'un changement notable h; comme N désigne un changement nul, nous pouvons aussi bien dire que c est neutralisable par (N + h).

(¹) Reprenons l'exemple du corps de pompe contenant un gaz en équilibre sous un piston chargé de poids, et placé dans un thermostat à glace fondante. Diminuons la charge; un autre état d'équilibre se réalise : le gaz s'est détendu (changement isolable, ici non isolé); d'autre part, les poids se sont élevés, et de l'eau s'est congelée. Il faut que l'ensemble de ces deux derniers changements, qui ont neutralisé la détente du gaz, forme changement indifférent. C'est ce que l'expérience vérifie : il s'est congelé $0^{g},03$ d'eau par kilogramme élevé de 1^{m}; c'est là le changement inverse d'un changement isolable, car nous avons vu (n° 91) qu'on peut fondre $0^{g},03$ de glace en abaissant 1^{kg} de 1^{m}; c'est donc bien un changement indifférent.

L'application de l'énoncé général force dès lors à dire que h est indifférent, ce qu'on voulait établir.

Ce raisonnement, qui implique un passage à la limite, est évidemment abrégé; on le complétera aisément.

95. Autre corollaire. — On vient de montrer qu'un changement spontanément réalisable ne peut être neutralisé que par un changement indifférent.

Si, maintenant, nous considérons un changement spontanément destructible, nous verrons tout de suite qu'il ne peut être neutralisé que par un changement isolable; car, si l'on détruit le premier, ce qui, par hypothèse, est possible sans effet extérieur, il ne reste que le second, par là même isolé.

On réunira ce corollaire au précédent en disant :

Un changement indifférent ne peut être neutralisé que par un changement indifférent.

Ou encore, ce qui revient au même :

Quand un changement indifférent est décomposable en deux changements dont l'un est indifférent, l'autre est également indifférent.

Cette proposition peut être choisie comme expression du principe d'équivalence. Nous venons en effet de voir qu'elle résulte de l'énoncé donné plus haut, et, réciproquement, il est très facile d'en déduire cet énoncé.

J'ai tenu à montrer que les changements isolables et leurs inverses jouent le même rôle vis-à-vis du principe d'équivalence. La valeur absolue du changement importe seule, et non le sens dans lequel il est spontané. Bientôt nous verrons qu'au contraire le *second principe* de la Thermodynamique est uniquement relatif à cette question de spontanéité.

*
* *

ÉVALUATION NUMÉRIQUE DES CHANGEMENTS.

96. A présent que nous connaissons le principe d'équivalence, nous sommes en état de montrer comment on peut faire correspondre à tout changement un nombre positif ou négatif, qui

résume ce qu'on peut attendre de l'effet extérieur de ce changement, quelle que soit la façon dont il se produit, ou qui, brièvement, mesure ce changement.

97. **Convention d'additivité.** — Tout d'abord, on s'astreint à une convention d'additivité qu'on retrouve dans tous les cas de mesure des grandeurs et qui prend ici la forme suivante :

Si un changement C *est formé par la juxtaposition de deux changements* C′ *et* C″, *le nombre qui le mesure sera la somme des nombres qui mesurent* C′ *et* C″.

En particulier, si n changements identiques à un changement c forment par leur juxtaposition un changement C, ce changement C sera mesuré par un nombre n fois plus grand que celui qui mesure c. Par exemple, le nombre qui mesure le changement défini par la fusion de n grammes de glace sera n fois plus grand que celui qui correspond à la fusion de 1^g de glace. De même, l'abaissement d'un poids nP de la hauteur h sera représenté par un nombre n fois plus grand que celui qui représente l'abaissement du poids P de la même hauteur h.

98. **Convention de neutralité.** — La convention d'additivité permet de comparer deux changements de même nature, comme on compare deux longueurs; elle ne permet pas de comparer deux changements de nature différente : l'abaissement d'un poids et la fusion de glace, par exemple. Pour y arriver, il faut une convention nouvelle; je n'ai pas vu que cette convention fût nulle part explicitée. Celle que l'on fait tacitement et que, pour abréger, j'appellerai *convention de neutralité,* s'exprime par l'énoncé suivant :

Deux changements qui forment par leur ensemble un changement isolable sont représentés par deux nombres égaux en valeur absolue et de signe contraire.

Par exemple, on peut fondre 1^g de glace en solidifiant $13^g,65$ de plomb. Si le premier changement est mesuré par a, le second, qui peut le neutraliser, sera mesuré par $(-a)$. Dès lors, d'après la convention d'additivité, le nombre qui mesurera le changement

défini par la solidification de 1^g de plomb sera $\frac{-a}{13,65}$. L'emploi simultané des deux conventions nous a permis de comparer la fusion de 1^g de glace à la solidification de 1^g de plomb.

Cet exemple fait concevoir (et je crois nécessaire d'observer d'une façon générale) que *c'est précisément la convention de neutralité qu'on applique pour trouver l'équation qui résume une opération calorimétrique,* en écrivant, comme on dit en un langage qui se ressent trop de l'ancienne théorie du calorique, que « la chaleur perdue par le système qui s'est refroidi est égale à celle gagnée par le système qui s'est échauffé ».

99. **Conséquences.** — Indiquons certaines conséquences, presque évidentes, de la convention de neutralité :

1° *Deux changements* ÉQUIVALENTS, *c'est-à-dire deux changements qui peuvent séparément neutraliser un même autre changement, ont pour mesure le même nombre.*

Par exemple, un même nombre, pris avec le même signe, correspondra à la solidification de $13^g,65$ de plomb ou de $3^g,79$ d'argent, car, au prix de l'un ou de l'autre de ces changements, on peut fondre 1^g de glace.

2° *Deux changements inverses l'un de l'autre sont mesurés par des nombres égaux en valeur absolue et de signe contraire.*

Montrons ceci sur un exemple (la généralisation sera facile). Supposons que, d'une part, au prix d'un changement C, on ait liquéfié 1^g de phosphore et qu'on ait, d'autre part, produit le changement inverse en solidifiant 1^g de phosphore au prix d'un changement K. Dans l'ensemble, le système que forment les 2^g de phosphore n'a pas été modifié. Les changements C et K, subsistant seuls, forment donc un changement isolable et doivent être représentés par des nombres égaux et de signe contraire $(+a)$ et $(-a)$. La fusion et la solidification, qui les neutralisent respectivement, sont donc mesurées par $(-a)$ et $(+a)$, c'est-à-dire par des nombres égaux et de signe contraire, comme on l'avait annoncé.

3° On voit de suite, en utilisant la conséquence précédente, que :

Tout changement C′ *qui neutralise l'inverse d'un changement* C *est mesuré par le même nombre que* C;

Car C′ et C sont respectivement mesurés par le nombre qui mesure l'inverse de C, pris en signe contraire.

Par exemple, l'abaissement de 1^{m} d'un poids de 1^{kg} que peut neutraliser la fusion de $0^{g},03$ de glace (n° 91) sera représenté par le même nombre que la congélation de $0^{g},03$ de glace.

4° *Tout changement isolable grâce à une compensation intérieure* (n° 83) *est mesuré par le nombre zéro;*

Car, d'après la convention d'additivité, il doit être mesuré par la somme des nombres qui mesurent les changements partiels dont il se compose, et, d'après la convention de neutralité, ces nombres sont précisément choisis de façon que leur somme soit nulle.

5° *Plus généralement, tout changement isolable est mesuré par le nombre zéro.*

En effet, et que l'on distingue ou non dans ce changement isolable une compensation intérieure, on peut le regarder comme limite d'un changement non isolable neutralisé par un changement extérieur aussi insignifiant qu'on veut, qui, par suite, est représenté par un nombre ayant zéro pour limite.

Par exemple, une détente de Joule (n° 84) sera mesurée par zéro.

6° *Enfin, tout changement indifférent est mesuré par le nombre zéro;*

Car, ou bien ce changement est isolable, et alors la proposition énoncée vient d'être établie, ou bien il est inverse d'un changement isolable, et alors, d'après la deuxième conséquence, il doit être mesuré par le nombre $(-0) = 0$.

100. Je crois utile de montrer que *les conventions précédentes ne conduisent à aucune contradiction*, comme il arriverait si, par exemple, en les appliquant logiquement toutes deux à divers

modes opératoires différents, on était conduit à faire correspondre à un même changement deux nombres différents. La démonstration est assez délicate, mais aura l'avantage de faire saisir sous un nouvel aspect le principe d'équivalence, et de préciser cette idée qu'il y a quelque chose de fixé dans l'effet extérieur d'un changement donné.

101. Postulat : tout changement est renversable [1]. — J'aurai besoin, pour cela, de m'appuyer sur une proposition vraisemblable, mais non évidente. On sait qu'on peut réaliser les changements inverses de certains changements, mais il n'en résulte pas que cela soit toujours possible.

J'admettrai pourtant que cela est toujours possible, c'est-à-dire que, lorsqu'un système a passé de l'état A à l'état B, il existe un moyen de le ramener à l'état A, au prix d'un certain changement extérieur, et cela, que les états A et B soient ou ne soient pas des états d'équilibre.

Dans le cas où le changement AB serait indifférent, son inverse est également indifférent, et, par suite (n° 94), le changement extérieur au prix duquel on achète ce changement inverse est forcément, lui aussi, un changement indifférent.

102. Les conventions d'additivité et de neutralité n'entraînent aucune contradiction. — Voici maintenant la démonstration :

Il est évident que la convention d'additivité, prise isolément, n'implique aucune contradiction. Montrons que cela est vrai de la seconde convention, soit prise isolément, soit combinée avec la première.

1° Cela est vrai d'abord quand elle est prise isolément.

Partons d'un changement K mesuré par le nombre a. Un changement C_1 neutralisable par K (en sorte que $[C_1 + K]$ soit isolable) sera mesuré par $(-a)$. Un changement C_2, neutralisable par C_1, sera mesuré par $(+a)$, et ainsi de suite sans qu'on puisse jamais se heurter à aucune contradiction tant qu'on reste dans une même série linéaire, le nombre qui mesure un changement de la série ayant le signe de a ou le signe contraire, suivant que le

[1] Ne pas confondre avec *réversible*.

nombre des changements intermédiaires à partir du changement est pair ou impair.

Mais le changement K peut être neutralisable par un changement C'_1 autre que C_1. Comme C_1, C'_1 sera mesuré par $(-a)$. Le changement C'_1 peut être neutralisable par un changement C'_2, et ainsi de suite, en sorte qu'on obtienne par neutralisations successives une seconde série de changements partant de K.

Il y aurait contradiction si un même changement H se trouvait appartenir à la fois aux deux séries, le nombre des changements intermédiaires entre K et H étant pair dans une des séries et impair dans l'autre, ce qui conduirait à attribuer au nombre mesurant H à la fois le signe de a et le signe contraire.

Montrons que cela est impossible; montrons, pour nous en tenir à un exemple dont la généralisation soit évidente, qu'il est impossible d'avoir

$$K \left\{ \begin{array}{llll} \text{neutralisable par } C_1 & \text{neutralisable par } C_2 & \text{neutralisable par } C_3 & \text{neutralisable par} \\ \text{neutralisable par } C'_1 & \text{neutralisable par} & & C'_2 \text{ neutralisable par} \end{array} \right\} H.$$

Si, en effet, cela était, et comme l'inverse d'un changement indifférent est indifférent, et d'ailleurs (n° 101) a été supposé toujours réalisable, on pourrait réaliser au prix d'un changement extérieur forcément indifférent tous les changements indifférents qui suivent :

$$\begin{array}{ll} & (K + C_1), \\ \text{l'inverse de} & (C_1 + C_2), \\ & (C_2 + C_3); \\ \text{l'inverse de} & (C_3 + H), \\ & (H + C'_2); \\ \text{l'inverse de} & (C'_2 + C'_1), \\ & (C'_1 + K). \end{array}$$

Or l'inverse de C_1 détruit C_1, C_2 détruit l'inverse de C_2, et ainsi de suite, en sorte que cet ensemble de changements indifférents, qui doit donc former un changement indifférent, se réduit au changement $K + K$.

Pour que la contradiction supposée pût se présenter, il faudrait donc que K fût un changement indifférent. Mais, en ce cas, la contradiction s'évanouit d'elle-même, car tous les changements obte-

nus à partir de K par neutralisations successives sont indifférents si K est indifférent (n° 95). Chacun d'eux est donc mesuré par le nombre o, et il est indifférent d'aboutir à (+ o) ou à (— o).

2° Montrons à présent que la seconde convention ne conduit à aucun résultat en contradiction avec la première. Il faudrait pour cela que deux changements correspondant forcément à des nombres différents d'après la première convention (telles la fusion de 1g et la fusion de 3g de glace) se trouvent correspondre, d'après la seconde, à des nombres égaux en valeur absolue.

En d'autres termes, il faudrait que l'on pût, par un certain nombre de neutralisations intermédiaires, passer de K à pK : les nombres mesurant K et pK seraient alors égaux en valeur absolue, tandis que, d'après la première convention, le premier doit être p fois plus petit que le second.

Soit n le nombre des neutralisations intermédiaires qui permettraient de passer de K à pK; deux cas se présentent, suivant que n est pair ou impair.

a). n est pair et, par exemple, égal à 2 (on étend sans aucune difficulté au cas d'un nombre pair quelconque). On aurait alors

K neutralisable par C_1 neutralisable par C_2 neutralisable par pK;

alors seraient indifférents les changements

$$(K + C_1),$$
l'inverse de $$(C_1 + C_2),$$
$$(C_2 + pK),$$

et, par suite, leur ensemble formerait un changement indifférent; or cet ensemble se réduit à

$$K + pK = (p + 1)K$$

qui ne peut être indifférent que si K est indifférent; mais alors la contradiction s'évanouit d'elle-même, car les nombres o et o$\times p$ sont identiques.

b). n est impair et, par exemple, égal à 3 (on généralise sans difficulté). On aurait alors

K neutralisable par C_1 neutral. par C_2 neutral. par C_3 neutral. par (pK);

734047

alors seraient indifférents :

l'inverse de	$(K + C_1)$,
	$(C_1 + C_2)$;
l'inverse de	$(C_2 + C_3)$,
	$(C_3 + pK)$.

Le changement indifférent formé par l'ensemble de ces quatr changements indifférents se réduirait à

$$(pK + \text{l'inverse de } K).$$

Or on peut toujours supposer $p > 1$. (Cela revient à nommer l le plus petit des deux changements de même nature que l'on com pare, et à nommer l'autre pK.) Le changement neutre considér se réduirait donc à

$$(p - 1)K,$$

et nous trouvons encore que la contradiction supposée ne pourra se présenter que si K était indifférent, donc mesuré par 0, e sorte que la contradiction s'évanouisse par là même.

103. *Bref, si un nombre connu correspond à un chang ment* K, *nous nous trouvons en état de faire correspondr sans ambiguïté ni contradiction un nombre affecté d'un sig à tout changement qui peut être atteint à partir de* K *p addition, neutralisation ou combinaison de ces deux procéd* Reste à se demander si ces deux procédés suffisent pour atteind tout changement possible, en sorte qu'il suffise d'avoir arbitrair ment choisi pour unité le changement K pour que le nombre q mesure un changement quelconque se trouve dès lors fixé. semble bien qu'il en est effectivement ainsi. C'est ce que je va montrer.

104. **Mesure des changements définis par l'élévation ou l'abai sement d'un poids.** — Considérons d'abord les changements appa tenant à l'un des genres élévation ou abaissement de poids.

L'élévation d'un poids P de la hauteur h peut, comme no l'avons vu (n° 87) être neutralisée par l'abaissement d'un poids de la hauteur 1, sous la condition $\varpi = Ph$. D'après la conventi d'additivité, le nombre qui mesure l'abaissement de ϖ devient de

fois, trois fois, ... plus grand en même temps que ϖ, c'est-à-dire en même temps que le produit Ph.

La valeur absolue du nombre qui mesure une élévation de poids est donc de la forme kPh, k étant une constante positive arbitraire.

Nous conviendrons d'affecter ce nombre du signe $+$, en sorte que le changement effectué quand un poids P s'est élevé de la hauteur h ait pour mesure $(+kPh)$; le changement inverse, qui est effectué quand P a descendu de la hauteur h, aura donc pour mesure $(-kPh)$.

Nous allons maintenant, procédant de proche en proche, par neutralisations ou additions, tenter d'atteindre tout changement possible, à partir du changement défini par l'abaissement d'un poids.

105. **Un premier groupe G_p de changements positifs est neutralisable par l'abaissement d'un poids.** — Nous formerons d'abord un groupe G_p avec tous les changements que l'on peut neutraliser par l'abaissement d'un poids P de la hauteur h, P et h étant arbitraires. Ce dernier changement étant mesuré, comme il vient d'être dit, par $(-kPh)$, tout changement du groupe G_p sera mesuré par un nombre positif $(+kPh)$; plus brièvement, nous dirons que tout changement du groupe G_p est un *changement positif*.

A ce groupe G_p appartiennent : d'abord, toute élévation de poids, et, de plus, tout accroissement de vitesse d'un système matériel, toute fusion [1], toute réaction *endothermique* à volume constant [2] et, plus généralement, tout changement subi par un thermostat, en conséquence d'un échauffement local et momentané (n° **64**), etc.

Tout changement formé par juxtaposition de changements du groupe G_p, par exemple l'élévation d'un poids plus la fusion d'une

---

[1] Nous avons déjà vu comment, par des frottements appropriés, on peut neutraliser un tel changement par la descente d'un poids.

[2] Supposons que, par exemple, la réaction endothermique se produise dans un calorimètre à glace fondante; cette réaction terminée, de l'eau se sera congelée à l'extérieur; mais, en laissant tomber un poids, nous pourrons fondre exactement l'eau congelée, en sorte que le changement indifférent obtenu se compose uniquement, d'une part, de la réaction produite et, d'autre part, de l'abaissement d'un poids.

certaine quantité de glace, appartient évidemment au groupe G_p, c'est-à-dire peut être obtenu en laissant tomber un poids.

106. Un premier groupe de changements négatifs. — Nous formerons ensuite un groupe G_n contenant tout changement qu'on peut neutraliser par un changement du groupe G_p. Comme ce dernier est mesuré par un nombre $(+ kPh)$, le nouveau changement sera mesuré par le nombre $(- kPh)$. Chaque changement du groupe G_n sera donc mesuré par un nombre négatif; nous dirons, en abrégé, que c'est un *changement négatif*.

A ce groupe G_n appartiennent : d'abord tout abaissement de poids (1) et, de plus, toute diminution de vitesse d'un système matériel (1), toute solidification (2), toute réaction *exothermique* à volume constant (2), et, plus généralement, tout changement subi par un thermostat en conséquence d'un refroidissement local (2), etc.

Cette fois encore, tout changement décomposable en changements appartenant au groupe G_n appartient également à ce groupe. Tel est le changement formé par l'abaissement de poids et la congélation d'une certaine quantité d'eau.

107. Tous les changements ne sont pas encore atteints; par exemple, on ne peut classer ni dans le groupe G_p, ni dans le

Fig. 17.

groupe G_n, le changement que l'on obtient par liquéfaction isotherme d'une vapeur suivant le procédé qu'indique la figure 17.

(1) Changement neutralisable par l'élévation d'un poids.

(2) Changement neutralisable par une fusion, une réaction endothermique, bref un changement positif de thermostat, tous changements qui appartiennent bien au groupe G_p.

Mais ce changement est neutralisable par un changement formé d'un abaissement de poids (groupe G_n) et d'une fusion de glace (groupe G_p).

C'est là une propriété générale. Je montrerai bientôt, en effet (n° 135), que tout changement est neutralisable par un changement d'un système auxiliaire formé d'un poids et d'un thermostat. Admettons dès maintenant cette proposition, sauf à nous assurer plus tard que la démonstration n'implique pas de cercle vicieux; il en résulte immédiatement que tout changement H non encore atteint est neutralisable par un changement $(C_p + C_n)$ formé de deux changements partiels appartenant l'un au groupe G_p, l'autre au groupe G_n. On voit aisément alors, et sans qu'il soit utile de détailler le raisonnement, que, par un nombre pair ou impair de neutralisations successives, on peut, à partir d'un abaissement de poids, atteindre le changement H. C'est ce que nous voulions démontrer.

Nous connaîtrons en même temps le nombre qui mesure le changement H : si $(+a)$ et $(-b)$ mesurent C_p et C_n (ce qui exige a et b positifs), ce nombre sera égal à $(-a+b) = (b-a)$.

108. **Deuxième groupe de changements positifs.** — Les changements pour lesquels ce nombre $(b-a)$ est positif appartiennent à un nouveau groupe G'_p de changements positifs. Tel sera le cas pour l'évaporation isotherme d'un liquide, et, plus généralement, pour les réactions isothermes sous pression constante accompagnées d'un accroissement de volume (par exemple, la dissociation de carbonate de calcium).

109. **Deuxième groupe de changements négatifs.** — Les changements pour lesquels $(b-a)$ est négatif formeront un deuxième groupe G'_n de changements négatifs. A ce groupe appartiendront, par exemple, les liquéfactions ou réactions chimiques isothermes sous pression constante avec diminution de volume.

Tous les changements sont maintenant atteints et mesurés [1].

---

[1] Pour un lecteur connaissant déjà les définitions, qui seront données plus loin, de l'accroissement ΔU d'énergie interne et de l'accroissement ΔS d'entropie, le partage des changements possibles, suivant les quatre groupes précédents que je

110. Unité de changement. — En définitive, la valeur absolue de tout changement prend la forme kPh, h et P correspondant à un abaissement de poids à partir duquel on peut, par neutralisations successives, atteindre le changement considéré. Il reste à choisir la constante arbitraire k.

Une proposition qui a longtemps prévalu, qui prévaut encore dans la pratique, revient à choisir la constante k de manière à représenter par le nombre 1 la *calorie,* ou changement défini par le passage de 1^g d'eau de la température 0° à la température 1°. Si P et h sont exprimés dans le système C. G. S., la constante k, telle qu'on la déterminera par une expérience où l'on échauffera de l'eau en laissant tomber un poids, prend la valeur $4,18.10^7$. En d'autres termes, on peut produire une calorie en laissant tomber de 1^{cm} une masse qui pèse $4,18.10^7$ dynes, l'incertitude qui règne sur ce poids ne paraissant pas dépasser $\frac{1}{500}$ (¹).

Une autre convention revient à prendre comme unité de changement la grande calorie (passage de 0° à 1° de 1000^g d'eau). Ce choix, comme le précédent, ne correspond à aucune raison théorique. L'un ou l'autre offre cet avantage que, dans la plupart des recherches calorimétriques et thermochimiques, on neutralise directement le changement étudié par l'échauffement d'une certaine masse d'eau, ce dernier changement s'exprimant simplement en

---

viens de distinguer, prend une signification assez profonde sur laquelle M. Langevin a attiré mon attention :

Pour tout changement du groupe	G_p,	on a...		$\begin{cases} \Delta U > 0, \\ \Delta S > 0, \end{cases}$
»	»	G'_p	»	$\begin{cases} \Delta U > 0, \\ \Delta S < 0, \end{cases}$
»	»	G_n	»	$\begin{cases} \Delta U < 0, \\ \Delta S < 0, \end{cases}$
»	»	G'_n	»	$\begin{cases} \Delta U < 0, \\ \Delta S > 0. \end{cases}$

Ainsi, dans les groupes G_p, G'_p, l'énergie va en croissant; dans les groupes G_p, G'_n l'entropie va en croissant.

Naturellement, la seconde partie de cette remarque n'est applicable que si la variation d'entropie a un sens (n° 181).

(¹) *Voir* dans le Tome I des *Rapports présentés au Congrès international de Physique,* Paris, 1900, la discussion relative aux meilleures déterminations de l'équivalent mécanique de la calorie.

calories, et sans introduire aucune autre incertitude que celle qui résulte de cette expérience même.

Une proposition qui paraît plus rationnelle consiste à prendre k égal à 1. Le nombre qui mesure un changement prend alors la forme $(\pm Ph)$. L'unité de changement correspond dès lors au déplacement vertical d'une unité de longueur d'une masse ayant pour poids l'unité de force. Cette unité de changement dépend donc du système d'unités fondamentales qu'on a choisi [1].

On appelle *erg* le changement qui, dans le système C. G. S., est ainsi défini comme unité de changement. On appelle *joule* le changement ainsi défini comme unité dans le système dit *pratique* [2]. Le joule vaut 10^7 ergs. Ainsi, dans le système du joule, dire qu'un changement H est mesuré par le nombre $(+3)$, c'est dire que, partant de ce changement H, on peut atteindre, après un nombre impair de neutralisations successives, un changement défini par l'abaissement de 1^{cm} d'un poids qui pèse 3.10^7 dynes.

Dans le système du joule, la calorie est mesurée par le nombre 4,18 avec une erreur possible de $\frac{1}{500}$. Cette erreur pourra donc s'ajouter aux erreurs de l'expérience même, chaque fois qu'on exprimera en joules un changement qui, en fait, aura été neutralisé par l'échauffement d'une certaine masse d'eau.

Malgré cet inconvénient [3], et conformément à la convention adoptée au Congrès international de Physique de 1900, il sera entendu dans le reste de cet Ouvrage, à moins d'indications contraires, que tout changement est exprimé en joules.

---

(1) Son équation de dimensions est évidemment

$$[C] = [ML^2T^{-2}].$$

(2) Je rappelle que, dans le système *pratique*, les unités sont dérivées des unités fondamentales, comme dans le système C. G. S., mais que ces unités sont : 10^9 C., 10^{-11} G., et la S.

(3) Dont il sera toujours aisé de tenir compte en se reportant aux Mémoires originaux.

* * *

ÉNERGIE D'UN SYSTÈME.

111. Désignons par U_{OM} le nombre qui mesure le changement d'un système qui passe de l'état O à l'état M. Soit O′ un autre état possible du système. On peut établir l'égalité (¹)

$$U_{OM} = U_{OO'} + U_{O'M}.$$

En abrégé, cette égalité résulte du fait, établi par les discussions précédentes, que le nombre qui mesure l'effet extérieur d'un changement ne peut dépendre de la manière dont le changement s'est accompli. Détaillons pourtant le raisonnement.

On pourrait effectuer le changement OM en deux étapes : on amènerait d'abord le système de O en O′ au prix d'un changement mesuré par n_1 d'un certain système extérieur, d'où résulte

$$U_{OO'} = -n_1;$$

puis on amènerait le système de O′ en M, au prix d'un changement (mesuré par n_2) d'un second système extérieur, d'où résulte

$$U_{O'M} = -n_2;$$

à ce moment on a, en définitive, neutralisé le changement OM par celui que forme la juxtaposition des changements partiels subis par les deux systèmes auxiliaires, et qui est mesuré par $n_1 + n_2$ (convention d'additivité). On doit donc avoir

$$U_{OM} = -(n_1 + n_2),$$

et, par suite, en tenant compte des deux égalités qui précèdent, on a bien

$$U_{OM} = U_{OO'} + U_{O'M}.$$

(¹) Il faut bien voir qu'il ne s'agit pas là d'une conséquence immédiate de la convention d'additivité (n° 97). Suivant cette convention, le nombre qui mesure le changement global d'un système décomposable en deux systèmes différents (1g de soufre et 1g d'eau, par exemple) est la somme des changements subis séparément par ces deux systèmes. Mais, en ce moment, nous voulons montrer que le nombre qui mesure le changement d'un système *unique*, supposé effectué en deux étapes, est égal à la somme des nombres qui mesurent les deux changements successifs ainsi définis; par exemple, nous voulons montrer que le nombre qui mesure le changement effectué quand 1g de glace est vaporisé s'obtient en additionnant les nombres qui mesurent les changements successifs [glace-eau] et [eau-vapeur].

112. Énergie interne. — Par définition, nous appellerons *accroissement d'énergie interne* d'un système qui passe d'un état O à un état M le *nombre* U_{OM} qui mesure le changement OM. Plus brièvement, on nomme *énergie interne* U_M du système dans l'état M l'accroissement d'énergie interne à partir d'une origine arbitraire, mais fixe. C'est une fonction de l'état du système. Du théorème qui précède résulte évidemment que cette fonction n'est définie qu'à une constante arbitraire près, car, si l'on change d'origine, toutes les nouvelles valeurs de l'énergie interne seront égales aux précédentes, diminuées de la constante $U_{OO'}$; cette constante ne peut d'ailleurs intervenir dans la différence $(U_{M'} - U_M)$ qui mesure le changement MM', ou, si l'on préfère, qui donne l'accroissement d'énergie interne du système quand il passe de M à M'.

En toute rigueur, nous pourrions nous passer de cette expression d'*énergie interne,* qui n'ajoute rien à ce qui précède. Nous la conserverons pourtant, car elle exprime assez bien cette idée que le nombre qui mesure un changement permet de prévoir ce qu'on peut attendre de l'effet extérieur de ce changement.

Cela n'aurait donc aucun sens actuel que de parler de l'énergie totale contenue dans un système donné. Cela pourrait en prendre un si l'on montrait, par des raisons théoriques ou expérimentales, que la diminution (ou l'accroissement) d'énergie d'un système à partir d'un état initial donné, ne peut dépasser une certaine valeur maxima.

Notons que, lorsqu'un système subit un changement positif, son aptitude à provoquer des changements extérieurs positifs grandit par là même; si, par exemple, le système contenait un poids qu'on a élevé, l'aptitude du système à élever des poids grandit, car le poids qu'on a élevé peut redescendre en élevant un poids extérieur; et cela encore est exprimé de manière assez heureuse en disant que *l'énergie interne du système a grandi.*

113. Conservation de l'énergie. — Quand on dit que l'électricité se conserve, on exprime par là que l'apparition d'une charge positive est nécessairement accompagnée par l'apparition d'une charge négative égale.

De même, d'après ce qui précède, l'apparition d'un changement positif est nécessairement accompagnée par l'apparition

d'un changement négatif mesuré par un nombre égal et de signe contraire.

Si l'on considère un système qui soit resté isolé entre l'état initial et l'état final considéré, nécessairement sa variation d'énergie interne, égale au nombre qui mesure un changement isolé (n° 99), se trouve nulle : *l'énergie interne d'un système isolé demeure constante.*

114. **Diverses formes d'énergie.** — Quand des changements sont très analogues, et, en particulier, quand ils peuvent apparaître grâce à l'emploi de mécanismes analogues, et de même disparaître grâce à l'emploi de mécanismes analogues, leur considération éveille forcément l'idée d'*une même forme d'action possible* sur les systèmes extérieurs. Plus brièvement, nous dirons qu'ils représentent *une même forme d'énergie.* C'est ainsi que tout changement dans le niveau d'un poids, tout changement de distance entre deux corps électrisés, et, plus généralement, tous changements dans la disposition de corps créant un champ de force, seront considérés comme représentant une même forme d'énergie. Cette expression nous rappellera, par exemple, que tous ces changements peuvent disparaître par le moyen de mécanismes comprenant des fils tendus, des poulies et des poids tenseurs.

Mais cette façon de parler serait dangereuse si elle conduisait à regarder inconsciemment l'*énergie* comme une entité mystérieuse qui se laisserait deviner au travers des changements de la matière ou de l'éther, mais qui posséderait une réalité indépendante, à la façon d'un fluide indestructible et éternel. Rien n'autorise cette hypothèse vague et obscure, qui cependant est sûrement présente en de nombreux esprits.

115. Deux formes d'énergie méritent une attention particulière.

A l'une d'elles correspondent tous les changements qui peuvent affecter un champ de force. Probablement parce que notre organisme ne possède aucun sens qui l'avertisse directement des changements d'un champ de force où il se trouve placé, on appelle *énergie « potentielle »* l'énergie interne d'un champ de force : cette énergie doit être regardée comme localisée dans l'éther (n° 43).

Une autre forme d'énergie, dite *énergie cinétique,* se rapporte

aux changements qui sont définis par une variation dans la vitesse que possède un mobile relativement à des axes de Galilée (n° 80).

Disons quelques mots de ces deux formes d'énergie.

116. **Énergie potentielle.** — Cherchons d'abord à calculer le nombre qui mesure la variation d'énergie potentielle d'un champ de force à partir d'un état origine donné.

J'aurai seulement en vue, dans ce calcul, des forces vérifiant la loi d'égalité de l'action à la réaction; je supposerai que, à chaque instant, le champ se trouve déterminé en chaque point dès lors que l'on connaît la position au même instant de certains points matériels, et quelles que soient leurs vitesses relatives [1]; enfin j'admettrai que l'énergie interne du champ de force dépend seulement, elle aussi, des positions relatives de ces points, et non de leurs vitesses [1].

Il suffit donc, pour avoir la variation inconnue d'énergie potentielle, de savoir la calculer pour une quelconque des transformations qui peuvent amener les points matériels considérés de leur disposition géométrique initiale à leur disposition géométrique finale.

Nous choisirons la transformation suivante : aussi bien dans leur configuration initiale que dans leur configuration finale, ces points matériels sont supposés immobiles les uns par rapport aux autres et par rapport au sol; de plus, on les amènera de l'une à l'autre par des chemins quelconques, mais sans leur laisser prendre de vitesses appréciables.

Soit en M, à l'instant t, un de ces points matériels, sur lequel agit alors la force $\vec{F}$ du champ considéré (*fig.* 18). L'action de cette force pourrait être remplacée par celle d'un fil tendu passant sur une poulie, et supportant un poids P, numériquement égal à F.

Si, pendant l'intervalle de temps dt, le point matériel est amené en M', le poids s'abaisse (ou s'élève) d'une hauteur dh. Nous supposerons que le fil est pratiquement *inextensible,* en sorte que dh puisse être regardé comme égal à MM'', projection, sur la direction

---

[1] D'après ce qui a été dit (n°s 43 à 47), cela revient à supposer les vitesses de ces points très petites par rapport aux vitesses de propagation des actions étudiées.

de la force, du déplacement $MM' = ds$. On a donc, en valeur absolue,

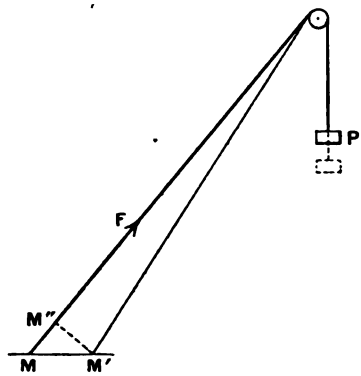
$$|dh| = |ds \cos\alpha|,$$

et, si l'on convient de compter positivement dh lorsqu'il y a élévation,

$$dh = -ds \cos\alpha.$$

Répétant ces considérations pour chacun des points matériels qui déterminent le champ, nous voyons que le changement du

Fig. 18.



champ pendant le temps dt est équivalent, au point de vue de ses effets extérieurs, au changement que définissent, dans le champ de la pesanteur, les variations de niveau dh des différents poids P. Il est donc mesuré par le même nombre (n° 99, 1°). Or, le dernier changement est mesuré par $\Sigma P\,dh$, chaque dh étant positif s'il correspond à une élévation, négatif dans le cas contraire. On a donc, désignant par dU la variation d'énergie potentielle dans le temps dt,

$$dU = \Sigma P\,dh = -\Sigma F\,ds \cos\alpha,$$

et, par suite, intégrant entre l'état initial A et l'état final B,

$$U_{AB} = -\int_A^B \Sigma F\,ds \cos\alpha.$$

Le même résultat peut s'exprimer d'une façon plus aisément utilisable. Appelons X, Y, Z les projections de la force F sur trois axes de coordonnées, choisis rectangulaires et liés au sol;

soient dx, dy, dz les projections du déplacement ds sur les mêmes axes; alors, d'après la formule connue qui donne le cosinus de l'angle de deux droites en fonction des cosinus des angles que forment ces droites avec les axes,

$$\cos\alpha = \frac{X}{F}\frac{dx}{ds} + \frac{Y}{F}\frac{dy}{ds} + \frac{Z}{F}\frac{dz}{ds},$$

et, par suite,

$$F\,ds\cos\alpha = X\,dx + Y\,dy + Z\,dz;$$

d'où résulte

$$-dU = \Sigma(X\,dx + Y\,dy + Z\,dz).$$

117. J'ai choisi pour axes des axes terrestres. Or il est facile et important de montrer que *la somme*

$$\Sigma(X\,dx + Y\,dy + Z\,dz),$$

étendue à tous les points qui déterminent le champ de force étudié, est indépendante du choix d'axes, aussi bien que la variation d'énergie potentielle du champ. Par conséquent, et puisque dans un cas elle mesure cette dernière, elle la mesure toujours, quels que soient les axes choisis.

Nous avons, en effet, admis qu'il y avait réaction égale à l'action. Supposons, pour simplifier, que les points matériels étudiés se réduisent à deux points M_1, M_2.

Si la force $\vec{F}$ agit sur M_1, une force $-\vec{F}$ agit sur M_2, et l'expression précédente devient

$$dU = X(dx_1 - dx_2) + Y(dy_1 - dy_2) + Z(dz_1 - dz_2),$$

ou bien, dr désignant la variation, dans le temps dt, de la distance r des deux points,

$$dU = F\,dr\left(\frac{X}{F}\frac{dx_1 - dx_2}{dr} + \frac{Y}{F}\frac{dy_1 - dy_2}{dr} + \frac{Z}{F}\frac{dz_1 - dz_2}{dr}\right),$$

la parenthèse mesure le cosinus, égal à 1, de l'angle formé par les directions parallèles de la force F et de la droite qui joint les deux points. Donc, en valeur absolue,

$$|dU| = F\,dr,$$

qui est manifestement indépendant du choix d'axes.

Plus généralement, on aura

$$|dU| = \Sigma F\,dr.$$

Cette expression ne fait intervenir que la déformation géométrique du système de points étudiés.

118. Énergie cinétique. — Supposons maintenant que les points matériels étudiés soient abandonnés dans le vide. Soient toujours X, Y, Z les composantes parallèles aux axes de la force F du champ [1] qui, à l'instant t, agit sur le point matériel placé en M. La variation d'énergie potentielle dU reste toujours donnée par la même expression, mais le changement qui la neutralise réside uniquement dans la variation d'énergie cinétique des points matériels étudiés, en sorte que, si dE désigne cette variation, on a

$$dU + dE = 0.$$

D'autre part, la loi d'inertie donne (n° 41), pour chacun des points matériels, si les axes de coordonnées sont des axes de Galilée,

$$\vec{F} + (-m\vec{J}) = 0,$$

et, par suite, projetant sur les trois axes

$$X = m\frac{d^2x}{dt^2}, \qquad Y = m\frac{d^2y}{dt^2}, \qquad Z = m\frac{d^2z}{dt^2},$$

multipliant respectivement ces trois équations par dx, dy, dz et ajoutant, on trouve

$$X\,dx + Y\,dy + Z\,dz = m\left(\frac{d^2x}{dt^2}\,dx + \frac{d^2y}{dt^2}\,dy + \frac{d^2z}{dt^2}\,dz\right).$$

Si l'on observe que le carré de la vitesse est

$$v^2 = \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2,$$

on voit que l'équation précédente peut s'écrire

$$X\,dx + Y\,dy + Z\,dz = d\,\frac{mv^2}{2}.$$

---

[1] Il peut y avoir plusieurs champs de force superposés; F sera alors leur résultante.

Étendant ce résultat à tous les points matériels étudiés, il vient

$$-dU = \Sigma(X\,dx + Y\,dy + Z\,dz) = d\,\frac{\Sigma m v^2}{2},$$

et, par suite,

$$dE = d\,\frac{\Sigma m v^2}{2},$$

les vitesses étant rapportées à un système quelconque d'axes de Galilée (n° 37).

Ainsi, dans le cas où l'énergie cinétique d'un système de points matériels est acquise aux dépens d'un champ de force, déterminé par ces points, nous savons calculer cette énergie. Comme la façon dont un changement est produit n'importe pas au nombre qui le mesure, nous avons, en définitive, obtenu le résultat important qui suit :

La variation d'énergie cinétique d'un système matériel, à partir d'un état donné, est égale à l'accroissement éprouvé, à partir de cet état, par l'expression $\sum \frac{mv^2}{2}$ *étendue à tous les points du système, les vitesses étant rapportées à des axes de Galilée.*

Ce qu'on écrit, en abrégé,

$$E = \Sigma\,\frac{mv^2}{2},$$

prenant pour origine un état dans lequel les points du système seraient immobiles relativement aux axes choisis.

Cette équation s'appliquera aux vitesses comptées par rapport au sol, dans les limites où il est légitime de considérer les axes terrestres comme formant un système d'axes de Galilée.

J'ai dû détailler un peu les démonstrations qui précèdent, afin de bien y marquer la part du raisonnement mathématique et la part des notions empruntées à l'expérience. En particulier, nous ne sommes bien sûrs de l'équation précédente que dans les limites où la loi d'inertie a été vérifiée, c'est-à-dire pour des vitesses ne dépassant pas 100^{km} par seconde [1].

[1] En admettant que la matière est faite d'électricité (n° 23), et appliquant les théories de Maxwell, J.-J. Thomson, puis Heaviside et Searle (*Phil. Mag.*), ont trouvé que l'inertie d'une masse donnée grandit quand la vitesse devient très grande, et deviendrait infinie si cette vitesse atteignait celle de la lumière. Ces prévisions ont été partiellement confirmées par un récent travail de Kaufmann, relatif à des rayons cathodiques très rapides ($v \leqq 286000^{km}$ par seconde).

119. Critérium d'équilibre de corps soumis à un champ de force. — Imaginons qu'un système de corps exerçant les uns sur les autres des actions newtoniennes soit abandonné à lui-même, sans intervention d'aucune action extérieure. Soient U l'énergie potentielle du système, E son énergie cinétique, comptées toutes les deux à partir d'un état initial arbitraire. La variation d'énergie cinétique étant neutralisée à chaque instant par la variation d'énergie potentielle, on doit avoir

$$U + E = \text{const.}$$

Si donc les différents corps du système isolé se trouvent à un certain instant dans une position pour laquelle, en raison des liaisons imposées au système, l'énergie potentielle est minimum, on peut être assuré que l'énergie cinétique sera maximum.

Supposons que, à ce même instant, les corps du système soient en repos les uns par rapport aux autres et tous animés de vitesses nulles par rapport à un certain système d'axes de Galilée. Alors on peut être assuré que le système ne subira aucune déformation, ou, ce qui revient au même, que l'équilibre subsistera. En effet, le système ne pourrait se déformer sans que ses parties prennent des vitesses différentes de zéro, ce qui, tout terme ($\frac{1}{2}mv^2$) étant forcément positif, ferait grandir E, donc décroître U. Or, cela est impossible par hypothèse.

En première approximation, ce résultat pourra être appliqué dans le cas de vitesses nulles relativement à la Terre. Par exemple, considérons une bille pesante placée au point le plus bas d'une cuvette arrondie. Pour tout déplacement imaginable compatible avec les liaisons imposées au système [1], la bille s'élève, donc l'énergie potentielle grandit. Cette énergie potentielle est donc minimum, et l'énergie cinétique est maximum. La bille restera donc en repos, car tout déplacement réel entraînerait un accroissement d'énergie cinétique.

---

[1] Par exemple, il est sous-entendu qu'on ne doit pas briser la cuvette; de plus, le déplacement virtuel est assujetti à ne pas dépasser une limite finie (il ne faut pas que la bille puisse passer au-dessous de la cuvette en contournant le bord supérieur).

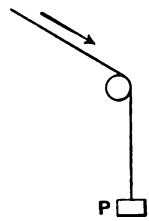
CHAPITRE IV.

RÔLE DES FACTEURS D'ACTION DANS LA PRODUCTION DES CHANGEMENTS.

120. Nous avons reconnu qu'un enchaînement nécessaire lie entre eux les divers changements de la matière ou de l'éther, mais nous n'avons pas recherché suivant quel mécanisme s'opère à chaque instant cet enchaînement. En essayant cette analyse, je vais tenter de préciser le rôle des facteurs d'action, grâce auxquels chaque élément de l'Univers prend connaissance des éléments voisins.

121. Considérons d'abord les actions relatives au facteur force. A chaque instant, en ce qui concerne ces actions, et comme il a été expliqué au n° **116**, l'extérieur pourrait être remplacé par

Fig. 19.



un nombre fini ou infini de fils tendus, passant sur des poulies et supportant des poids [en mouvement ou non, suivant les cas (¹)].

(¹) Parmi les forces agissant sur le système se trouvent les poids de ses différentes parties. Il sera naturellement inutile de chercher à remplacer ces poids par d'autres poids tenseurs.

Ces poids tenseurs peuvent remplacer les *forces extérieures*, que ces forces soient des forces de contact (n° **11**) ou des forces de seconde espèce (n° **14**).

122. De même, en ce qui concerne les actions relevant du facteur *température*, l'extérieur pourrait être à chaque instant remplacé par un nombre fini ou infini de thermostats ou *sources de chaleur* (n° **64**), agissant, par rayonnement ou conductibilité, seulement en raison de la différence de leurs températures avec celles des différentes parties du système.

A ce cas *semble* réductible celui où l'extérieur agirait sur le système en l'*éclairant* par des radiations de longueur d'onde fixée. On pourra, en effet, emprunter ces radiations à des sources de chaleur à températures convenablement choisies, les autres radiations étant interceptées par des écrans appropriés. Mais cela implique l'hypothèse que de tels écrans peuvent toujours exister.

123. Restent des actions relevant du facteur *force électromotrice*. Considérons donc le cas où l'extérieur agit sur le système en y faisant passer un courant. Quelle que soit la façon dont le courant se ferme à l'extérieur, il est manifeste que le conducteur extérieur où il circule pourra toujours être remplacé par une machine dynamo du type Gramme, par exemple [1], machine actionnée par un poids tirant sur un cordon qui s'enroule sur la gorge d'une poulie fixée sur l'axe de l'induit. Suivant que le courant circule dans un sens ou dans l'autre, le poids monte ou descend. Nous supposerons, de plus, la dynamo plongée dans un thermostat, par exemple dans un thermostat à glace fondante, en sorte qu'elle ne puisse éprouver aucune modification durant son fonctionnement. Nous voyons alors que, au point de vue des actions qui relèvent du facteur force électromotrice, quel que soit le nombre des dynamos fictives qu'on sera ainsi conduit à imaginer, les changements extérieurs peuvent être remplacés par la montée ou la descente de poids, et par des changements produits dans des thermostats.

---

[1] C'est-à-dire, en principe, par un circuit métallique en mouvement dans un champ magnétique.

124. Bref, en supposant le système chimiquement isolé, et en supposant qu'il n'intervient aucun autre facteur d'action que ceux dont je viens de parler, j'énoncerai la proposition suivante :

Sans que la suite des états parcourus par le système soit modifiée, on pourrait, à chaque instant, substituer aux systèmes extérieurs réels qui agissent sur lui :

1° Un système de poids (en mouvement ou non) qui sollicitent par des fils inextensibles les différentes parties du système donné;

2° Un système de thermostats;

3° Un système de dynamos actionnées par des poids et plongées dans des thermostats arbitraires.

La considération de ces trois systèmes auxiliaires a l'avantage de dégager nettement le rôle des différents facteurs d'action dans la production des phénomènes. Je vais insister sur ce point.

I. — Travail mécanique.

125. En premier lieu, considérons le système des poids p qui, entre les instants t et $(t + dt)$, pourraient remplacer l'action de l'extérieur au point de vue du facteur force.

Pendant l'intervalle de temps dt, ce système de poids subirait alors un changement mesuré par un nombre $d\mathfrak{T}$.

D'une façon plus précise, les poids s'élèveraient ou s'abaisseraient de hauteurs dh, et, de ce fait, leur énergie potentielle (n° **116**) s'accroîtrait de

$$\sum p\, dh;$$

en même temps, si leurs vitesses changeaient, leur énergie cinétique (n° **118**) s'accroîtrait de

$$\sum d\,\frac{mv^2}{2},$$

par suite

$$d\mathfrak{T} = \sum p\, dh + \sum d\,\frac{mv^2}{2}.$$

Il peut paraître naturel de voir, dans le changement total ainsi

mesuré par $d\mathfrak{T}$, l'effet mécanique extérieur produit pendant le temps dt. Quoi qu'il en soit de cette justification, et par définition, nous dirons que le nombre $d\mathfrak{T}$ mesure le *travail mécanique extérieur* pendant ce temps dt. Nous indiquerons bientôt certains cas où le calcul de ce travail est particulièrement facile.

Dans le cas d'une transformation finie qui amène le système de l'état O dans l'état M, nous appellerons *travail mécanique extérieur, le long de la transformation,* la somme des nombres définis de manière analogue, pour chaque élément de la transformation, en sorte que

$$\mathfrak{T} = \int d\mathfrak{T}.$$

Lorsque le nombre $\mathfrak{T}$ est positif, le travail extérieur est dit *résistant;* nous démontrerons en effet bientôt (n° **133**) qu'alors l'effet mécanique extérieur peut se ramener à l'élévation d'un poids. Lorsque $\mathfrak{T}$ est négatif, le travail extérieur est dit *moteur;* nous verrons en effet qu'alors l'effet mécanique extérieur peut se ramener à l'abaissement d'un poids.

Le travail extérieur n'est pas fixé en même temps que l'état initial et l'état final, mais dépend de la manière dont s'est effectuée la transformation. Par exemple, pour une masse de gaz qui subit une détente isotherme, il sera nul si la détente se produit dans le vide (expérience de Joule); il sera positif si elle se produit sous un piston chargé de poids.

Enfin, nous conviendrons de dire que le nombre $\mathfrak{T}_i$, défini par l'égalité

$$\mathfrak{T}_i = -\mathfrak{T},$$

mesure le travail mécanique intérieur; de même, nous écrirons

$$d\mathfrak{T}_i = -d\mathfrak{T}.$$

On voit sans peine que $d\mathfrak{T}_i$ mesure le changement subi par le système de poids qui pourrait, pendant le temps dt, produire les mêmes effets mécaniques extérieurs que le système étudié.

II. — Quantité de chaleur.

126. En second lieu, considérons le système des thermostats qui, pendant l'intervalle de temps dt, pourraient remplacer l'extérieur au point de vue de son action thermique.

Pendant le temps dt, le changement que subiraient ces thermostats serait mesuré par un nombre dQ; par définition, ce nombre dQ mesure la *quantité de chaleur cédée* par le système à l'extérieur, ou, plus brièvement, la *chaleur cédée* par le système pendant le temps dt. Ce sont là des expressions qui nous viennent du temps où l'on croyait à la *matérialité du calorique*.

Il n'est pas douteux que dans l'état actuel elles sont incorrectes; nous les emploierons, cependant, puisqu'elles sont imposées par l'usage, mais dans le sens précis qui vient d'être donné.

La chaleur perdue par le système pour une transformation qui l'amène de l'état O à l'état M sera la somme des nombres ainsi définis, élément par élément,

$$Q = \int dQ.$$

Cette somme dépend de la façon dont la transformation s'est opérée; par exemple, pour une masse de gaz qui subit une détente isotherme, elle est nulle si la détente se produit dans le vide; elle est négative si cette détente se produit sous un piston chargé de poids.

Enfin, par définition, on appellera *chaleur gagnée par le système pendant la transformation* le nombre

$$Q_i = -Q;$$

de même, on écrira

$$dQ_i = -dQ.$$

III. — Travail électrique.

127. En troisième lieu, considérons le système des dynamos (actionnées par des poids et plongées dans des thermostats) qui, pendant le temps dt, pourraient remplacer l'extérieur au point de vue des actions relevant du facteur force électromotrice.

Il est bon d'observer, tout d'abord, qu'en un très grand nombre de cas importants, presque seuls considérés par les chimistes, ce système de dynamos se réduit à néant : les actions exercées sur le système ont uniquement une origine mécanique ou thermique.

Cette remarque faite, plaçons-nous ici dans le cas où le facteur force électromotrice intervient. Soit dW le nombre qui mesure le changement, pendant le temps dt, des poids qui actionnent les dynamos et des thermostats où elles plongent. Par définition, ce nombre dW mesure le *travail électrique extérieur* pendant le temps dt. Le long d'une transformation finie qui amène le système d'un état O à un état M, le travail électrique extérieur W sera défini par l'égalité

$$W = \int dW.$$

Comme dans les deux cas précédents, cette somme dépend de la façon dont la transformation s'est opérée, et non pas seulement des états initial et final.

Enfin, le travail électrique intérieur sera

$$W_i = -W,$$

et de même on écrira

$$dW_i = -dW.$$

128. De ce qui précède il résulte que le changement subi par le système donné, pendant le temps dt, est neutralisable par les changements que subissent dans ce temps dt les trois systèmes auxiliaires successivement considérés. On a donc, si dU mesure le changement du système donné,

$$-dU = d\mathfrak{T} + dW + dQ,$$

et, le long d'une transformation finie,

$$-U_{OM} = \int d\mathfrak{T} + \int dW + \int dQ,$$

ou bien

$$-U_{OM} = \mathfrak{T} + W + Q.$$

Chacune des trois intégrales du second membre dépend de l'évolution du système entre les états O et M, mais leur somme dépend seulement de ces états initial et final.

129. Les mots « travail » et « chaleur » ne désignent pas des formes d'énergie. — Je crois bon d'observer ici que les expressions *travail mécanique, travail électrique* et *quantité de chaleur* ne désignent pas du tout, comme on le dit en général, des formes différentes d'énergie (n° **114**), mais expriment seulement la part que les différents facteurs d'action ont pris dans une transformation donnée : ce sont des *certificats d'origine*.

Précisons cette idée par un exemple : Supposons qu'on fasse fondre de la glace dans un récipient contenant de la glace fondante. Il n'y a pas nécessairement lieu de dire que ce système reçoit de la chaleur, car, s'il est vrai qu'on peut obtenir le résultat indiqué en chauffant le système, on peut aussi bien y arriver par l'abaissement d'un poids; en ce cas, toute l'énergie reçue par le système est d'origine mécanique. Un même changement peut donc avoir une origine thermique ou une origine mécanique, et cela n'a pas de sens de voir en ce changement une quantité de chaleur plutôt qu'un travail.

130. Travail extérieur total. — Le travail électrique élémentaire dW a été défini comme changement élémentaire des dynamos actionnées par des poids et plongées dans des thermostats. Comme, en définitive, les dynamos restent inaltérées, ce travail électrique est simplement la somme du travail extérieur $d\mathfrak{T}'$ relatif aux poids qui actionnent les dynamos et de la chaleur dQ' cédée aux thermostats où elles sont plongées :

$$dW = d\mathfrak{T}' + dQ'.$$

Or, il résulte de lois connues des courants, qui ne peuvent être développées ici : d'abord, que dQ' est toujours positif [1] [le courant qui passe dans les dynamos y *dégage* forcément de la chaleur], et, en second lieu, que, pour une valeur fixée de dW, on peut choisir une dynamo telle que le rapport $\frac{dQ'}{dW}$ soit aussi petit qu'on veut, en sorte qu'on ait sensiblement

$$dW = d\mathfrak{T}',$$

[1] Effet Joule, proportionnel au carré de l'intensité du courant, et, par suite, négligeable vis-à-vis des termes proportionnels à l'intensité, quand celle-ci devient assez petite.

l'effet exercé à l'extérieur par l'intermédiaire du facteur force électromotrice pouvant ainsi se réduire entièrement à un effet mécanique, absolument comme dans le cas des effets exercés par l'intermédiaire du facteur force.

Pour cette raison, il sera souvent inutile de compter à part le travail électrique, et nous appellerons dans la suite *travail extérieur total,* ou, plus brièvement, *travail extérieur,* au cours d'une évolution donnée, la somme $(\mathfrak{T} + W)$ des travaux mécaniques ou électriques relatifs à cette évolution. C'est une valeur maxima vers laquelle tend la somme $(\mathfrak{T} + \mathfrak{T}')$, quand la chaleur Q' cédée par les dynamos tend vers zéro.

131. Puisque $(\mathfrak{T} + W)$ désigne le travail extérieur total, et comme on a, d'autre part (n° **128**),

$$-U_{OM} = (\mathfrak{T} + W) + Q,$$

on pourra dire :

L'accroissement d'énergie d'un système est la somme, changée de signe, du travail extérieur fourni et de la chaleur cédée par le système.

L'équation précédente pouvait aussi bien s'écrire :

$$U_{OM} = (\mathfrak{T}_i - W_i) + Q_i,$$

ce qui donne à l'énoncé la forme équivalente :

L'accroissement d'énergie d'un système est la somme du travail et de la chaleur fournis au système durant sa transformation.

Ce langage est commode ; il y a pourtant inconvénient à parler du travail et de la chaleur comme on parlerait de deux substances.

*
* *

RÉDUCTION AU MAXIMUM DE SIMPLICITÉ DES SYSTÈMES AUXILIAIRES QUI PERMETTENT DE DÉFINIR LE TRAVAIL EXTÉRIEUR ET LA CHALEUR CÉDÉE.

132. J'ai montré que, à chaque instant, les systèmes réels extérieurs à un système donné pourraient être remplacés par des poids, des thermostats et des dynamos. Comme, en définitive, ces

dynamos restent inaltérées, cela donne, tout d'abord, le résultat suivant :

Tout changement peut être neutralisé par les changements de deux systèmes auxiliaires, formés l'un de poids, l'autre de thermostats.

J'ai de plus fait observer qu'on peut toujours choisir les dynamos de telle manière que ceux des thermostats où elles plongent n'éprouvent pas de changement sensible. Je supposerai ceci fait, dans les raisonnements qui vont suivre. Alors le changement subi par le système des poids donne le travail extérieur total $\mathfrak{T}$ (mécanique et électrique) et le changement subi par les thermostats restants donne la chaleur cédée à l'extérieur.

Dans le cas général, les poids fictifs considérés n'auraient pas mêmes vitesses au début et à la fin de chaque intervalle de temps dt; mais on pourrait toujours restituer les vitesses primitives de ces poids, soit en leur faisant remonter encore d'autres poids, soit en en laissant descendre; ainsi, de ce côté, le changement extérieur pourra toujours se réduire à l'abaissement ou à l'élévation de poids, pris en repos [relativement au sol (¹)] et laissés en repos. En d'autres termes :

Tout changement peut être neutralisé par un changement comprenant :

D'une part, l'élévation ou l'abaissement de poids pris en repos, et laissés en repos, ce changement partiel donnant le travail extérieur total;

D'autre part, des changements subis par des thermostats, donnant dans leur ensemble la chaleur cédée à l'extérieur.

133. On peut simplifier ce résultat.

En premier lieu, et par exemple au moyen de treuils, on pourrait toujours, en laissant descendre un même poids P successivement de différentes hauteurs, remonter à leur niveau primitif chacun des poids auxiliaires qui auraient descendu. De même, en laissant remonter ce poids successivement de différentes hauteurs, on pourrait redescendre à leur niveau primitif chacun des poids auxiliaires qui se seraient élevés. Tous les poids utilisés auraient

(¹) Cette approximation suffira.

alors repris leurs niveaux primitifs, à l'exception du seul poids P, élevé (ou abaissé) d'une hauteur H.

Considérons, en second lieu, le système des thermostats auxiliaires. A la fin du changement considéré, certains d'entre eux ont subi un changement positif, et certains autres un changement négatif (nos 105 et 106).

Nous pouvons dire, en un langage abrégé, mais correct (1), que les premiers ont été échauffés, et les autres ont été refroidis.

Considérons un nouveau thermostat auxiliaire Θ plus froid que chacun des thermostats θ qui ont été échauffés; par simple contact, il pourra ramener tous ces thermostats dans leur état initial (2), mais, par là même, il aura été échauffé.

De même, on ramènera à leur état initial chacun des thermostats θ' qui ont été refroidis, en refroidissant un thermostat Θ' plus chaud que chacun d'eux. Tous les thermostats auront alors repris leur état initial, sauf deux : le thermostat Θ qui a été échauffé, et le thermostat Θ' qui a été refroidi.

Nous avons vu d'autre part (n° 99; 3°) que si, au prix d'un changement C', on peut ramener à son état primitif un système qui avait subi un changement C, C' et C sont mesurés par le même nombre. Le changement relatif au poids P, grâce auquel on a pu rétablir dans leur état initial les poids p, est donc mesuré par le même nombre que les changements de ces poids, et, par suite, est numériquement égal au travail extérieur ϖ. De même, le changement des thermostats Θ et Θ' est numériquement égal à la chaleur cédée Q. Bref, la proposition que j'avais tout à l'heure obtenue se transforme et devient :

Tout changement peut être neutralisé par un changement comprenant :

D'une part, l'élévation ou l'abaissement d'un poids unique, pris en repos, et laissé en repos, ce changement partiel donnant le travail extérieur total;

---

(1) Il est correct de dire qu'un thermostat à glace fondante a été refroidi si de l'eau s'y est congelée, car, dans la période précédant le rétablissement de l'équilibre, certaines parties ont réellement été refroidies.

(2) Par exemple, le contact d'un thermostat à glace fondante pourra toujours ramener à son état initial un thermostat où du plomb aura été fondu : ce plomb se solidifiera en même temps que de l'eau se congèlera.

D'autre part, les changements subis par deux thermostats dont l'un a été échauffé et dont l'autre a été refroidi, la somme de ces deux changements donnant la chaleur cédée à l'extérieur.

A fortiori, nous avons donc le droit de dire, sans rien préjuger sur les signes des changements des deux thermostats :

Tout changement peut être neutralisé par le changement d'un système auxiliaire formé d'un poids et de deux thermostats.

Il est sous-entendu que la matière qui figure dans le système étudié est restée chimiquement isolée (n° 73).

134. Il pourra arriver qu'un thermostat unique Θ suffise à rétablir dans leur état primitif tous les thermostats θ et θ'. Cela sera évidemment possible si chacun des thermostats θ' refroidis pendant la transformation est plus froid que chacun des thermostats θ échauffés, en sorte qu'il existe au moins une température qui soit en même temps supérieure à celle des thermostats θ' et inférieure à celle des thermostats θ.

En ce cas, le changement considéré peut être neutralisé par le changement d'un système auxiliaire formé seulement d'un poids et d'un thermostat, le changement relatif au poids donnant toujours le travail extérieur, et celui du thermostat la chaleur cédée.

135. Nous pouvons démontrer que la première partie de cette proposition reste vraie dans le cas général : on peut neutraliser tout changement par celui d'un système auxiliaire formé d'un seul poids et d'un seul thermostat. Seulement, le changement $\mathfrak{T}_1$ relatif au poids n'est plus numériquement égal au travail extérieur $\mathfrak{T}$ précédemment défini, et de même le changement Q_1 du thermostat unique n'est pas égal, en général, à la chaleur cédée Q. On a seulement, comme l'exige le principe d'équivalence,

$$\mathfrak{T}_1 + Q_1 = \mathfrak{T} + Q.$$

Plaçons-nous en effet dans le cas défavorable où deux thermostats Θ et Θ' ont été nécessaires pour ramener à leur état initial les thermostats θ et θ'. Nous savons qu'alors Θ a été échauffé, et que Θ' a été refroidi.

D'autre part, le poids P s'est élevé ou abaissé d'une hauteur H, le produit PH mesurant le travail extérieur $\mathfrak{T}$.

Or, nous pouvons maintenant, par un des moyens indiqués au n° 91, réchauffer le thermostat Θ' en abaissant le poids P, cela jusqu'à ce que Θ' ait repris son état initial. Le changement extérieur se réduit bien alors au changement du poids P, qui, manifestement n'est plus mesuré par le travail extérieur $\mathfrak{T}$, et au changement du thermostat Θ qui avait été échauffé.

J'ai ainsi établi dans tous les cas (1) la proposition suivante :

Tout changement peut être neutralisé par un changement comprenant : d'une part, l'élévation ou l'abaissement d'un poids unique, et, d'autre part, l'échauffement d'un thermostat unique (2).

Ou, plus brièvement,

On peut acheter un changement quelconque en abaissant ou élevant un poids et en échauffant un thermostat.

A fortiori, nous aurons donc le droit de dire, sans plus rien préjuger sur le signe du changement du thermostat :

Tout changement peut être neutralisé par un changement d'un système auxiliaire formé d'un poids et d'un thermostat.

Il peut arriver, bien entendu, que le changement relatif au poids, ou celui du thermostat, se réduise à néant.

136. **Cycles. — Machines.** — On dit qu'un système a décrit, ou parcouru, un cycle quand il repasse par un état antérieur.

---

(1) Réservant toutefois, comme douteux, les cas où interviendraient d'autres facteurs d'action que ceux ici envisagés (n° 124). Il est de plus bien entendu, pour cette proposition comme pour les précédentes, que la matière intérieure au système qui a subi le changement considéré est restée chimiquement isolée.

(2) Objection : on peut fondre du mercure en congelant de l'eau, c'est-à-dire en refroidissant un thermostat. Ceci peut paraître contradictoire avec l'énoncé ici donné. En fait, la contradiction n'est qu'apparente : laissant descendre un poids quelconque, on fondra plus de glace qu'il n'a été congelé d'eau. A ce moment, le changement total comprendra bien : d'une part le changement donné, d'autre part l'abaissement d'un poids et l'échauffement du thermostat à glace fondante.

La variation d'énergie interne est alors nulle et l'on doit avoir

$$\mathfrak{T} + Q = 0.$$

Si Q est négatif, $\mathfrak{T}$ se trouve positif : une fois le cycle parcouru, des poids auront pu être soulevés. On peut alors parcourir de nouveau le cycle, et ainsi indéfiniment, transformant, comme on dit en un langage incorrect mais bref, *de la chaleur en travail.* On a, par là même, réalisé une machine, c'est-à-dire un système capable de reprendre périodiquement le même état, en accomplissant du travail, qu'on paye par ailleurs en chaleur perdue.

*
* *

CALCUL DU TRAVAIL EXTÉRIEUR.

137. Potentiel. — Nous avons montré que la notion de travail extérieur a un sens; donnons maintenant quelques exemples où le calcul de ce travail est relativement aisé.

La considération de l'énergie potentielle d'un champ de force nous donne un tel exemple. On peut, en effet, changer la disposition relative des points matériels qui déterminent un champ de force sans faire intervenir de source de chaleur; l'équation

$$-dU = d\mathfrak{T} + dQ$$

se réduit alors à

$$-dU = d\mathfrak{T},$$

et, par suite (n° 116),

$$\Sigma(X\,dx + Y\,dy + Z\,dz) = d\mathfrak{T};$$

l'accroissement d'énergie potentielle est ainsi, au signe près, égal au travail extérieur; donc, en ce cas, ce travail extérieur dépend uniquement de la disposition initiale et de la disposition finale des masses qui déterminent le champ.

En particulier, le travail extérieur qui correspond au passage de l'unité de masse (1) *du point* A *au point* B *est déter-*

(1) Dans le cas de forces électriques ou magnétiques, ce sera l'unité de masse *positive.*

miné par la connaissance de ces deux points, quel que soit le chemin suivi pour aller de l'un à l'autre.

Par définition, ce travail est ce qu'on nomme le potentiel du point A par rapport au point B.

Insistons par un exemple sur la question de signe. Imaginons un champ de force créé par une seule masse M. Soient A un point situé à distance finie de M, et B un point situé à distance pratiquement infinie. Le potentiel du point A par rapport au point B est négatif, s'il s'agit de la force de gravitation, car, pour amener de A à B l'unité de masse constamment attirée par M, il faudra faire descendre des poids (travail extérieur négatif). Le potentiel de A par rapport à B serait au contraire positif si M désignait une masse d'électricité positive, car, en ce cas, pour aller de A à B, l'unité d'électricité positive (constamment repoussée) pourrait élever des poids (travail extérieur positif).

138. Travail obtenu par détente ou compression d'un fluide. — Un cas particulier très important dans lequel le travail extérieur est aisément calculable est réalisé par un fluide dont le volume change, le changement restant toutefois assez lent pour qu'à chaque instant la pression du fluide ait une valeur pratiquement bien définie, aucune portion du fluide n'acquérant de vitesse notable.

Nous admettrons, comme un résultat d'expérience, que tout changement de forme d'un fluide, à volume constant, est un changement indifférent, réserve faite pour les changements qui accroîtraient énormément la surface du fluide [1]. Dès lors, la forme n'important pas, nous pourrons, pour effectuer le calcul, admettre

Fig. 20.

que le changement de volume subi par le fluide se produit dans un corps de pompe, sous un piston chargé de poids (*fig.* 20).

[1] La théorie des phénomènes capillaires montrera dans quelles limites l'approximation est permise.

Ce piston ne prend pas de vitesse notable; on est donc à tout instant voisin de l'équilibre mécanique. Soit S la surface du piston; si p désigne la pression du fluide et P le poids total du piston et des poids qu'il supporte, on a très approximativement, à chaque instant,

$$p\,S = P.$$

Admettons que, pendant le temps dt, le poids P s'élève de dh; alors le travail extérieur $d\mathfrak{T}$ est en grandeur et en signe égal à

$$P\,dh,$$

et, par suite,

$$d\mathfrak{T} = p\,S\,dh.$$

Mais $S\,dh$ est le volume balayé par le piston : c'est, en grandeur et en signe, l'accroissement dv du volume du fluide; on a donc, en grandeur et en signe,

$$d\mathfrak{T} = p\,dv.$$

C'est là une relation dont nous ferons un usage fréquent.

Naturellement, si le fluide passe du volume v_1 au volume v_2, le travail extérieur $\mathfrak{T}$ vérifiera l'égalité

$$\mathfrak{T} = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv,$$

l'intégrale du second membre dépendant en général de la série des états pris par le fluide entre les deux états extrêmes. Par exemple, elle dépendra des températures successivement données au fluide.

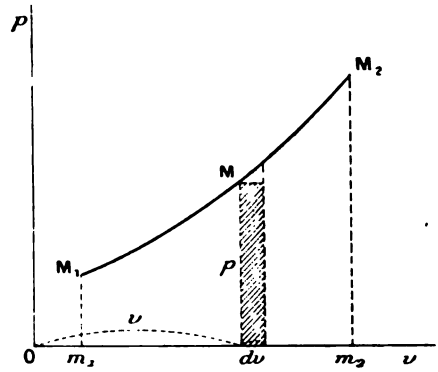
Dans le cas où la pression resterait constante pendant la transformation, l'équation deviendrait

$$\mathfrak{T} = p(v_2 - v_1).$$

139. Représentation géométrique. — Le résultat précédent s'exprime par une représentation géométrique souvent utile. A chaque état du fluide étudié on peut faire correspondre, en un diagramme de coordonnées rectangulaires, un point M, dit *point figuratif*, ayant pour abscisse une longueur mesurée par le même nombre v que le volume du fluide, et pour ordonnée une longueur mesurée par le même nombre p que sa pression. Le produit $p\,dv$ mesure alors l'aire du rectangle couvert de hachures. Quand le fluide

passe du volume v_1 au volume v_2, le point figuratif décrit une certaine courbe M_1M_2, et l'on voit immédiatement que l'intégrale $\int_{v_2}^{v_1} p\,dv$ mesure l'aire comprise entre la courbe M_1M_2, l'axe des volumes et les ordonnées extrêmes, cette aire étant conçue

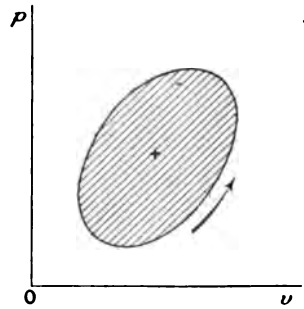
Fig. 21.



comme somme d'un nombre infiniment grand de rectangles élémentaires analogues au rectangle figuré. *Le travail extérieur est ainsi représenté par une aire.*

Chaque rectangle élémentaire doit être pris avec le signe + s'il correspond à un dv positif, avec le signe — s'il correspond à un dv négatif. On voit dès lors sans difficulté que si, après un certain temps, le volume et la pression du fluide ont repris

Fig. 22.



leurs valeurs initiales, en sorte que le point figuratif ait décrit une courbe fermée (*fig.* 22), le travail extérieur est mesuré par le

même nombre que l'aire enfermée dans cette courbe, pris avec le signe + si la courbe a été décrite dans le sens inverse du mouvement des aiguilles d'une montre, et pris avec le signe — dans le cas contraire.

*
* *

LES TRANSFORMATIONS RÉVERSIBLES.

140. Définition de l'équilibre. — Nous avons implicitement admis jusqu'ici que la notion d'équilibre est suffisamment caractérisée par l'absence de transformation dans le système étudié. Ce caractère suffit en général; toutefois, même si les propriétés d'une barre de cuivre ne changent pas, nous n'accepterons pas de dire que cette barre est en équilibre si l'une de ses extrémités plonge dans de l'eau bouillante et l'autre dans de la glace fondante. C'est qu'en effet, si nous isolons thermiquement cette barre, ses propriétés changent aussitôt, en même temps que les températures des différents points s'égalisent. Cet exemple fait saisir la différence qui sépare un état de *régime permanent* et un état d'équilibre : pour qu'un système soit dit *en équilibre,* il ne suffit pas que ses propriétés ne changent pas, mais il faut et il suffit qu'elles ne changent pas quand on enferme le système dans une enceinte qui l'isole en ce qui concerne tout facteur d'action. C'est en ce sens que nous entendrons désormais le mot *équilibre*.

141. Les transformations réversibles. — Première approximation. — Considérons donc un système en équilibre et supposons qu'il est isolé chimiquement, c'est-à-dire enfermé dans une enceinte inaltérable, ne provoquant aucune transformation dans le système et ne laissant ni entrer, ni sortir de matière.

Le système ainsi considéré peut ne pas être isolé physiquement ; le milieu extérieur peut alors être remplacé (n° **124**) par un système convenable de poids, de dynamos et de thermostats.

Si, au contraire, le système se trouve d'abord physiquement isolé, on pourra toujours faire cesser cet isolement, en mettant le système en relation avec un système extérieur fictif constitué

comme il vient d'être dit, et convenablement choisi. Par exemple, si le système isolé est à la température de la glace fondante, nous ne romprons pas l'équilibre en supprimant l'isolement thermique, si nous plongeons le système dans un thermostat à glace fondante.

Nous ne restreignons donc pas la généralité de la question en considérant tout équilibre comme maintenu par l'action d'un ensemble convenable de poids, de dynamos et de thermostats.

Supposons maintenant que, pour les facteurs d'action correspondants, on s'écarte un peu des valeurs qui assurent l'équilibre, et recherchons ce qui peut alors se produire. Cette analyse nous permettra d'atteindre à une notion nouvelle, celle de transformation réversible.

Bornons-nous d'abord au cas simple, qui sera pour nous très important, d'un système formé par une masse fluide homogène ou hétérogène, qu'on peut maintenir en équilibre dans un corps de pompe, au sein d'un thermostat, par un piston chargé de poids (*fig.* 23, p. 134). Ajoutons une surcharge très petite au poids qui assure l'équilibre : le piston s'enfonce lentement; enlevons une charge un peu plus grande que celle d'abord ajoutée, le piston s'élève, et repasse par sa position initiale en même temps que le fluide reprend son état initial, puis dépasse cette position. Voici donc une série d'états possibles pour le système, série qui, suivant le signe d'une variation infiniment petite d'un facteur d'action, est parcourue dans un sens ou dans l'autre; il est vrai que l'amplitude de la transformation est très petite, mais on l'accroîtra à volonté, en enlevant sans cesse de nouvelles charges au poids pendant la détente isotherme, ou en lui en ajoutant sans cesse de nouvelles pendant la compression, cela de manière à s'écarter toujours très peu des conditions de l'équilibre, en sorte que les états rencontrés pendant la compression reproduisent dans l'ordre inverse la série des états rencontrés pendant la détente. De telles transformations sont dites *réversibles*.

Si maintenant nous revenons au cas général, on voit immédiatement qu'on pourra obtenir de semblables transformations si l'on modifie de façon continue chacun des différents facteurs mis en jeu par les poids, les dynamos et les thermostats.

Au contraire, la transformation qui se produit quand on provoque

la cristallisation d'un liquide surfondu sera irréversible ([1]), car on ne peut provoquer la fusion d'un solide au-dessous de sa température de fusion, comme il faudrait pouvoir le faire pour rencontrer dans l'ordre inverse la série des états rencontrés pendant la cristallisation.

142. Cette analyse, un peu trop rapide, nous conduirait à la définition suivante :

Un système qui a pris successivement la série des états A, B, C, ..., Y, Z a subi une transformation réversible, si l'on peut lui faire subir une transformation dans laquelle il repasse successivement par les mêmes états Z, Y, ..., C, B, A rencontrés dans l'ordre inverse.

Prise à la lettre, cette définition est inacceptable. Supposons que, par exemple, on ait ramené le système à l'état B; cela exige, en particulier, non pas à la vérité que les systèmes extérieurs soient redevenus ce qu'ils étaient alors, mais que les systèmes fictifs (poids, dynamos, thermostats) qui, à cet instant, pouvaient les remplacer dans leur action sur le système étudié, soient redevenus les mêmes. Dans ces conditions, le système ne peut évoluer autrement qu'il n'avait fait en passant une première fois par l'état B, évolution qui le rapprochera de l'état C, et non de l'état A. Il y a donc contradiction entre la définition donnée et le principe de causalité.

143. **Deuxième approximation.** — Cela tient probablement à ce que nous avons exprimé de façon trop grossière les observations faites. Examinons donc avec détail une des transformations qui nous avaient conduit à cette définition : la détente isotherme d'un fluide, par exemple.

Nous verrons aussitôt qu'il n'est pas tout à fait exact que les états du fluide qui correspondent à la même position du piston soient les mêmes pendant la détente et pendant la compression, mais qu'ils sont très voisins, aussi voisins que nous voudrons.

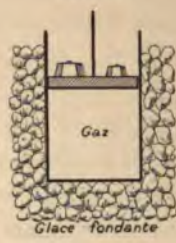
Précisons : pendant la détente, le poids qui pèse sur le piston (*fig.* 23) est un peu inférieur, d'aussi peu que l'on veut, au poids

---

([1]) *Cf.* H. Poincaré, *Thermodynamique*, p. 211.

qui assurerait l'équilibre; la pression du gaz n'est pas tout à fait uniforme, mais est un peu plus faible au voisinage du piston; il en est de même pour la température; enfin les différentes parties du fluide ont des vitesses très faibles, mais certaines, dirigées de bas en haut; au contraire, pendant la compression, le poids qui pèse sur le piston est un peu supérieur, d'aussi peu que l'on veut, au poids qui assurerait l'équilibre; la pression du gaz, pas tout à fait uniforme, est un peu plus forte au voisinage du piston; il en est

Fig. 23.



de même pour la température; enfin les différentes parties du fluide ont des vitesses très faibles, mais certaines, dirigées de haut en bas.

Toutes ces différences sont aussi petites qu'on veut; au sens mathématique de l'expression, elles sont infiniment petites, elles ne sont pas nulles. A mesure qu'elles deviennent plus faibles, les deux états comparés deviennent plus semblables l'un à l'autre et tendent tous deux vers l'état d'équilibre qui serait atteint si le piston restait immobile dans la position considérée.

La série des états rencontrés pendant la détente et la série des états rencontrés pendant la compression ont donc pour limite commune la suite continue d'états d'équilibre qui correspondraient à toutes les positions possibles du piston supposé immobile.

Bref, à mesure que la détente et la compression deviennent plus lentes, les transformations correspondantes tendent vers deux transformations irréalisables, d'une durée infinie, qui consisteraient à parcourir, dans les deux sens opposés, une suite continue d'états d'équilibre.

En généralisant ces considérations, nous arrivons à la définition suivante :

Une suite continue d'états d'équilibre A, B, C, ..., Y, Z, *pris dans cet ordre ou dans l'ordre inverse, définit une transformation réversible quand on peut parcourir une série d'états* A', B', C', ..., Y', Z' *différant aussi peu que l'on veut de ces états d'équilibre, et quand on peut parcourir une série d'états* Z'', Y'', ..., C'', B'', A'' *différant aussi peu que l'on veut de ces mêmes états d'équilibre, pris dans l'ordre inverse.*

Plus brièvement :

Une transformation réversible est la limite commune à deux séries de transformations réalisables de sens inverse (¹).

144. Une importante propriété des transformations réversibles est exprimée par la proposition suivante :

Quand on change le sens de parcours de la transformation, les travaux extérieurs et les chaleurs cédées restent les mêmes en valeur absolue, élément par élément, et changent de signe.

Démontrons cette proposition dans le cas de l'exemple étudié dans le paragraphe précédent.

Considérons deux positions du piston qui limitent le volume du gaz aux valeurs v, $v + dv$.

Soient B et C les états d'équilibre qui correspondraient à ces positions, B' et C', B'' et C'' les états effectivement rencontrés, d'une part, pendant la détente, et, d'autre part, pendant la compression; soient enfin dU, dU', dU'' les accroissements d'énergie correspondant respectivement à BC, B'C', B''C''. L'accroissement dv est aussi petit qu'on veut; mais, une fois qu'il a été choisi, on peut détendre et comprimer assez lentement, pour que dU, dU', dU'' ne diffèrent que par des infiniment petits d'ordre supérieur; donc, si $d\mathfrak{T}'$ et dQ' désignent le travail extérieur et la chaleur cédée quand on passe de B' à C', $d\mathfrak{T}''$ et dQ'' les quantités correspondantes quand on passe de C'' à B'', on aura, à des infiniment petits près d'ordre supérieur,

$$d\mathfrak{T}' + dQ' = -(d\mathfrak{T}'' + dQ'');$$

d'autre part, ainsi qu'on l'a déjà vu, $d\mathfrak{T}'$ et $d\mathfrak{T}''$ diffèrent aussi peu

(¹) La définition précise des transformations réversibles a été donnée pour la première fois par M. Duhem.

qu'on veut de $(+p\,dv)$ et de $(-p\,dv)$, p désignant la pression qui correspond au volume v dans l'état d'équilibre; on a donc

$$d\mathfrak{T}' = -d\mathfrak{T}'',$$

et, par suite, comparant à l'égalité précédente,

$$dQ' = -dQ''$$

avec une erreur aussi faible qu'on veut.

On généraliserait sans difficulté cette démonstration, en se rappelant que l'extérieur est à chaque instant équivalent dans ses actions sur le système à des poids sollicitant ses différentes parties, et à des thermostats. Je me borne, dans ce sens, à cette indication.

145. La réversibilité au point de vue pratique. — La réversibilité vient d'être définie d'une manière très rigoureuse, avec une précision qui fait songer au langage ordinaire en Mathématiques, et pourrait, par exemple, rappeler certaines propositions relatives aux séries. Mais la parfaite rigueur est souvent inutile, dans une science d'observation, en raison de l'incertitude inhérente à toute mesure. On ne sera donc pas très surpris de trouver, après réflexion, que la définition précédente est en quelque sorte trop puriste, et empêcherait de regarder comme réversibles certaines transformations qui ont pratiquement même rôle, même utilité, même importance que des transformations réversibles proprement dites.

Comment avons-nous fait pour atteindre à cette définition? Nous sommes partis d'un phénomène, la détente isotherme d'un fluide qui, à première vue, était déjà approximativement réversible, les états rencontrés pendant la compression ressemblant beaucoup à ceux rencontrés pendant la détente, pris dans l'ordre inverse. Puis, nous avons observé qu'on pouvait réaliser une série de détentes de plus en plus lentes et, en langage abrégé, de plus en plus réversibles, et que l'ensemble de ces transformations possibles admettait une forme limite, constituée par une suite continue d'états d'équilibre. Ainsi s'est trouvé satisfait notre goût pour la précision mathématique. Mais, dans le fond, à partir du moment où les états rencontrés pendant la compression ne diffèrent plus appréciablement des états correspondants rencontrés

pendant la détente, l'existence ou la non-existence de la forme limite importe assez peu.

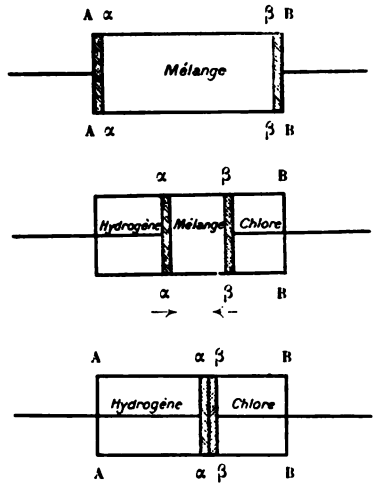
C'est pourquoi je crois bon d'attirer l'attention sur les nombreuses transformations qui sont pratiquement réversibles et qui pourtant n'admettent pas comme forme limite une suite continue d'états d'équilibre.

Je dirai qu'une transformation pratiquement réversible est de première ou de seconde classe, suivant qu'elle conduit ou ne conduit pas à définir une telle suite d'états d'équilibre. Ces deux classes de transformations auront d'ailleurs pour nous même importance, et sensiblement mêmes caractères, tant que l'on n'exigera pas une très grande précision.

Donnons un exemple en ce sens :

Imaginons qu'en un corps de pompe AB (*fig.* 24) on ait mélangé de l'hydrogène et du chlore ; la température est supposée assez basse et l'éclairement assez faible pour que la formation de gaz

Fig. 24.



chlorhydrique soit extrêmement lente, et, par exemple, n'ait pas atteint, après un jour, la cent-millième partie de la masse du mélange gazeux.

Admettons qu'on fasse mouvoir lentement de gauche à droite un piston α, d'abord appliqué contre la face A, et possédant les

propriétés suivantes : il est imperméable au chlore et le refoule devant lui, sur la droite; au contraire, il laisse passer librement l'hydrogène, qui garde toujours la même densité de part et d'autre de ce piston; ces propriétés seront réalisées si la matière du piston dissout l'hydrogène et ne dissout pas le chlore (1). De même, admettons qu'on fasse mouvoir lentement de droite à gauche un piston β d'abord appliqué contre la face B et qui, lui, refoule l'hydrogène sur la gauche, en laissant passer librement le chlore. Il est clair que, lorsque les deux pistons se rencontreront, les deux gaz auront été séparés l'un de l'autre et de manière approximativement réversible, en sorte que, si l'on ramène les pistons à leurs positions initiales, on retrouvera sensiblement, et dans l'ordre inverse, les états précédemment rencontrés. Il y aura toutefois des différences encore appréciables si l'on a enfoncé, puis retiré les deux pistons avec une vitesse notable. Ces différences diminueront, et l'on s'approchera davantage de la réversibilité si les mouvements des pistons deviennent plus lents; en même temps, les travaux extérieurs pendant les deux opérations inverses s'approcheront davantage de valeurs égales et de signes contraires, et il en sera de même pour les chaleurs cédées. Mais on ne gagnera pas indéfiniment; si, en effet, les mouvements des pistons deviennent par trop lents, des quantités notables de gaz chlorhydrique se formeront pendant la compression, qui ne se détruiront pas pendant la détente, et, si l'on continue à effectuer des opérations de plus en plus lentes, on s'écartera de plus en plus de la réversibilité. Il y aura un *optimum*, passé lequel on perdra au lieu de gagner (2).

On saisit bien la différence avec les transformations pratiquement réversibles de la première classe; ici, aucun des états rencontrés pendant l'une des deux transformations de sens con-

---

(1) On discutera plus loin en détail cette question de l'existence des parois *semi-perméables;* il suffit ici qu'on en conçoive la possibilité.

(2) Peut-être un mathématicien pourrait-il songer, à ce propos, à certaines séries divergentes utilisées par les astronomes, dont les termes finissent par augmenter au delà de toute limite, mais après avoir décrû jusqu'à un terme minimum, en sorte que si l'on prend soin de ne pas dépasser ce terme, la somme des premiers termes de la série permette de calculer une certaine grandeur avec une approximation généralement bien supérieure à celle dont on a besoin. (Borel, *Séries divergentes.*)

traire n'est voisin d'un état d'équilibre [1], mais les modifications sont assez lentes pour ne pas intervenir notablement pendant une durée qui suffit pour effectuer ces transformations de façon pratiquement réversible. On pourra dire qu'il y a eu à chaque instant *équilibre apparent*.

146. Équilibres réels et équilibres apparents. — Évidemment, la distinction des équilibres réels et des équilibres apparents n'a pas de sens absolu, la durée d'une observation n'étant pas grande ou petite d'une manière absolue; en disant qu'un système est en équilibre apparent, on prétend seulement exprimer qu'il ne subit aucune modification appréciable pendant tout le temps que dure une certaine transformation (dans l'exemple précédent, la séparation des deux gaz). C'est au regard de cette transformation qu'il y a équilibre apparent, et il pourrait devenir absurde, si l'on faisait intervenir une durée beaucoup plus longue, de regarder ce même système comme réalisant un équilibre approximatif.

Ajoutons que, si la distinction théorique entre les équilibres apparents et les équilibres réels est nette, il sera toujours impossible, quelle que soit la durée d'une observation, d'être sûr qu'un certain équilibre est réel, et non pas seulement apparent. Il faut nous résigner à ce genre d'incertitude.

147. De l'existence d'une transformation réversible entre deux états donnés d'un système. — On admet assez généralement que si un système peut prendre deux états A, B, il existe toujours au moins une transformation réversible qui permet d'amener le système de A en B. Ce point me paraît mériter examen.

Quand A et B sont des états d'équilibre, aucune critique *a priori* ne se présente. Nous admettrons dans ce cas le postulat qui vient d'être énoncé, et nous en ferons un usage très fréquent, sans être d'ailleurs jamais arrêtés par un désaccord entre quelqu'une de ses conséquences et l'expérience.

Si A et B, sans être des états d'équilibre proprement dits, sont des états d'équilibre apparents, ce postulat se complique un peu,

---

[1] Il en est même très différent, l'état d'équilibre correspondant à la combinaison complète.

mais garde encore un sens. On ne peut déjà plus admettre l'existence d'une transformation réversible de première classe entre les états A et B, car cela impliquerait l'existence d'une chaîne continue d'états d'équilibre entre A et B, auquel cas A et B seraient forcément, et contrairement à l'hypothèse, des états d'équilibre. Mais on admettra qu'une transformation pratiquement réversible de la seconde classe peut amener le système de A en B, et cela suffira.

Si, enfin, ce qui est le cas véritablement général, A et B ne peuvent même être regardés comme étant des états d'équilibre apparent, le postulat énoncé paraît devenir contradictoire, et je doute qu'il soit prudent de raisonner comme s'il existait une transformation pratiquement réversible qui joigne deux des états que traverse une masse de fulmicoton en voie d'explosion. On verra plus loin pourquoi j'ai cru devoir faire cette restriction.

CHAPITRE V.

LE PRINCIPE D'ÉVOLUTION.

148. Énoncé du principe. — J'ai fait observer (n° 95) que le principe de l'équivalence n'introduit aucune dissymétrie entre un changement isolable et le changement inverse. Pourtant, cette dissymétrie existe [1]; je dois à M. Langevin d'avoir compris qu'elle trouve son expression dans le *second principe* de la Thermodynamique, ou *principe de Carnot* [2] *et Clausius* [3], et c'est sur son conseil que j'ai choisi pour ce principe l'énoncé qu'on va lire.

Montrons d'abord, brièvement, comment cet énoncé peut être suggéré.

Nous avons vu (n° 91) qu'on peut fondre de la glace en laissant tomber un poids; au seul point de vue du principe d'équivalence, il ne serait pas absurde qu'on pût, en congelant de l'eau, remonter le poids. Pourtant cela n'a pas lieu, et l'on ne sait pas, de quelque manière qu'on s'y prenne, obtenir un changement isolé qui se réduise en définitive à l'élévation d'un poids et à la congélation d'eau. Nous affirmerons qu'il est impossible d'obtenir un tel changement.

De même, nous avons vu (n° 98) qu'on peut fondre de la glace en solidifiant du plomb. Il ne serait pas en contradiction avec le premier principe que l'on pût obtenir la fusion d'un morceau de plomb au prix de la congélation d'une certaine quantité d'eau. De façon plus précise, dès lors qu'on peut fondre 1^g de glace en solidifiant $13^g,65$ de plomb, il ne serait pas en contradiction avec le premier principe qu'en fondant $13^g,65$ de plomb on pût congeler 1^g d'eau, et la somme des nombres mesurant les deux change-

(1) Lire, à ce même point de vue, Max. Planck (*Thermodynamik*, p. 71 et suiv.).
(2) *Réflexions sur la puissance motrice du feu* (1824).
(3) *Ueber die bewegende Kraft der Wärme* (1850).

ments ainsi réalisés serait bien nulle, comme il est nécessaire. Pourtant, quel que soit le mécanisme imaginé jusqu'ici, on n'a pu réaliser un tel résultat. Nous affirmerons encore qu'on ne le réalisera jamais.

On voit aisément comment on multiplierait de tels exemples, conduisant tous à affirmer que, lorsqu'un phénomène est spontané, le phénomène inverse ne l'est pas. On peut être surpris par la simplicité de pareilles réflexions; nous verrons pourtant quel puissant outil de recherche elles ont donné.

Bref, nous énoncerons, comme *second principe* de Thermodynamique, la proposition suivante :

Quand un changement est isolable, le changement inverse ne l'est pas.

Les mots employés dans la forme ainsi donnée au second principe montrent comment il se relie au premier, et le complète; voici une autre forme, à peine différente, et peut-être plus intuitive :

Un système isolé ne passe jamais deux fois par le même état.

Cette seconde forme du principe équivaut à la précédente, car dire que le système laissé isolé, parti de l'état A, y revient après avoir traversé d'autres états tels que B, c'est dire que le changement AB est isolable, et de même le changement inverse BA, ce qui est contradictoire avec la première forme. La réciproque est évidente : si l'inverse d'un changement isolable était isolable, cela reviendrait à dire qu'un certain système isolé peut reprendre un de ses états antérieurs.

Ainsi, tandis que le premier principe ne s'inquiète pas de savoir, entre deux phénomènes causés l'un par l'autre, lequel est *antérieur* à l'autre, lequel est la *cause* et lequel est l'*effet*, et en quelque manière ignore toute distinction entre l'avenir et le passé, le second principe affirme un ordre nécessaire dans la succession de ces deux phénomènes, sans retour possible aux états déjà traversés (1).

(1) Je dirais volontiers que le *temps* est analogue à une grandeur tensorielle au point de vue du premier principe, à une grandeur vectorielle au point de vue du second.

C'est pourquoi j'ai cru expressif d'appeler ce principe un *principe d'évolution* (¹).

L'énoncé qui vient d'être donné à ce principe était déjà bien connu, tout au moins sous sa seconde forme; mais il se trouvait comme perdu parmi les conséquences qu'on tire des énoncés ordinairement choisis. Nous verrons que l'on peut, réciproquement, en déduire tous ces énoncés, et l'on trouvera peut-être alors qu'il exprime ce qu'il y a d'essentiel dans le nouveau principe de façon assez intuitive pour être pris comme point de départ. Mais, d'abord, je veux discuter certaines objections qui m'amèneront à compléter et à préciser l'énoncé.

149. **Objection des transformations réversibles.** — Une objection intéressante peut être suggérée par la considération des transformations réversibles. On pourrait dire, par exemple, que la détente, puis la compression d'une vapeur saturante enfermée sous un piston chargé de poids dans un corps de pompe entouré de glace fondante (n° 107, *fig.* 17) peuvent s'effectuer réversiblement, sans intervention appréciable des systèmes extérieurs, et qu'ainsi le système formé par le fluide, les poids et la glace fondante reprend un état antérieur. La réponse est évidente : le principe s'applique aux phénomènes réels et non aux transformations réversibles, qui sont irréalisables; en fait, si lentement qu'on procède, pour détendre, puis comprimer le fluide, il faut faire agir l'extérieur, et, de ce fait, le système n'est pas complètement isolé.

Seulement, et là est l'intérêt de l'objection, nous devons nous souvenir que lorsqu'un système isolé subit une transformation approximativement réversible (²), il peut reprendre un état antérieur au prix d'une action extérieure très faible, c'est-à-dire en restant approximativement isolé (³).

(¹) Il se trouve qu'en proposant ce nom, je suis fidèle à la pensée de Clausius, car le mot εντροπη, d'où il a tiré *entropie* (n° 176), signifie précisément *évolution*.

(²) Tel serait le cas, dans l'exemple précédent, pour un système formé par le fluide, la glace fondante et un poids infiniment peu inférieur à celui qui assure l'équilibre.

(³) Dans le même exemple, il suffira d'ajouter au poids une charge infiniment petite.

150. Hypothèse complémentaire. — Mais, d'autre part, au point de vue pratique, un système n'est jamais qu'approximativement isolé; si le principe devait n'être applicable qu'aux systèmes rigoureusement isolés, il aurait sans doute assez peu d'intérêt. Je compléterai donc l'énoncé donné par l'hypothèse suivante [1] :

Quand un système pratiquement isolé subit une transformation dont une partie au moins ne peut être regardée comme réversible, il ne peut suffire d'une action extérieure infiniment petite pour le ramener à son état initial.

Il est naturellement sous-entendu que le système et la transformation ont une existence pratique, c'est-à-dire que le système n'est pas infiniment petit, et que la transformation irréversible le fait passer par des états qui ne sont pas tous infiniment voisins les uns des autres.

151. Objection des oscillations périodiques. — Une objection un peu plus embarrassante est fournie par l'exemple du pendule, qui, supposé réalisable sans frottement, peut osciller indéfiniment, repassant périodiquement par un état antérieur. A la vérité, les frottements sont inévitables, mais on perfectionnera l'objection et on la rendra plus générale en la présentant sous la forme suivante : l'ensemble formé par deux corps sensibles chacun au champ de force déterminé par l'autre peut éprouver des oscillations spontanées qui le font repasser périodiquement par le même état. Tel serait le cas pour deux astres extrêmement éloignés de toute autre matière, et décrivant l'un autour de l'autre des orbites elliptiques.

L'éther où se meuvent ces astres reprend alors périodiquement le même état; admettons de plus que les astres imaginés restent identiques à eux-mêmes, que, par exemple, ce sont deux sphères homogènes, en équilibre de température avec l'éther environnant. Alors le système isolé formé par les deux astres reprendra bien périodiquement le même état : le principe sera en défaut.

---

[1] Je tiens à dire que l'introduction de cette hypothèse n'est pas nécessitée par l'énoncé qu'on a choisi plutôt que par tout autre, et, sous une forme ou une autre, ne peut être évitée, quelle que soit l'exposition adoptée.

Je n'hésite pourtant pas à dire qu'il faut maintenir l'énoncé précédent, sous réserve d'une restriction que je vais indiquer, réserve qui pratiquement sera sans importance et qui, au fond, tient encore à ceci que le principe s'applique à des réalités et non à des fictions. Où se trouve, en effet, réalisé dans la nature ce système idéalement simple formé par deux astres rigides et morts, infiniment éloignés de toute autre matière? Accordons, cependant, qu'il soit réalisable, auquel cas le principe sera sûrement en défaut. Y aura-t-il d'autres exceptions?

Si seulement le système contenait trois astres semblables, son retour à un état antérieur exigerait un temps beaucoup plus grand. Si le système contient quatre, cinq de ces astres, ou, mieux, si leur nombre grandit extrêmement, il y aurait une véritable folie, pendant une observation de durée finie, à tenir compte de la possibilité d'un retour à l'état initial.

J'ai l'air bien éloigné des questions qui nous occuperont dans la suite; en réalité, j'y suis peut-être revenu, si l'on se rappelle qu'une théorie hypothétique, mais considérable par les résultats qu'on lui doit, regarde toute matière comme formée d'un nombre immense de molécules en mouvement incessant. Prenons, pour fixer les idées, le cas du système isolé formé par une masse gazeuse enfermée dans un récipient qu'un robinet peut faire communiquer avec un autre récipient : c'est l'état initial. Ouvrons le robinet, le gaz se détend et emplit les deux récipients. Il est maintenant extrêmement improbable, et pourtant il ne paraît pas logiquement impossible que, dans leurs chocs mutuels, les molécules prennent à un moment donné une distribution de vitesses qui les ramène toutes dans le premier récipient, le gaz reprenant ainsi l'état initial par un phénomène spontané. Cela n'arrivera peut-être pas une fois en 100^{100} années, et, si cela arrive et qu'un observateur le puisse noter, il ne pourra pas recommencer l'expérience; mais enfin cela peut arriver.

152. Nous serons ainsi conduits à modifier légèrement l'énoncé d'abord donné, et à dire, lorsque nous voudrons nous exprimer en toute rigueur :

Il est hautement improbable qu'un système isolé passe deux fois par le même état; cela est d'autant plus improbable que

la complication du système est plus grande, et pratiquement il serait insensé de se placer dans cette hypothèse d'un retour à l'état initial.

On pourra être choqué de voir un principe exprimé d'une façon qui n'exclut toute incertitude qu'au point de vue pratique; si pourtant cela tient à la nature même de la question, si le principe d'évolution présente cette singularité d'exprimer des probabilités très hautes et non des certitudes, il faudra bien s'y résigner [1].

Il semble bien que tel soit le cas, et que les énoncés ordinaires dissimulent ce caractère, sans pouvoir éviter qu'il intervienne [2].

Nous allons maintenant établir certaines propositions très importantes qu'on peut déduire du principe d'évolution, joint au principe d'équivalence.

*
* *

153. Impossibilité d'un mouvement perpétuel de seconde espèce. — J'ai démontré (n° 135) qu'on peut neutraliser un changement quelconque par un changement d'un système auxiliaire simple formé d'un poids et d'un thermostat. Si $\mathfrak{T}_1$, Q_1, ΔU mesurent respectivement les changements relatifs au poids, au thermostat et au système donné, on a forcément

$$\mathfrak{T}_1 + Q_1 = -\Delta U.$$

Quand le système revient à l'état initial, c'est-à-dire décrit un cycle, ΔU s'annule et l'on a

$$\mathfrak{T}_1 + Q_1 = 0.$$

Remarquons d'abord qu'aucune de ces deux quantités $\mathfrak{T}_1$, Q_1 ne peut être rigoureusement nulle à ce moment où leur somme est nulle. Si, en effet, l'une était nulle, l'autre le serait également.

---

(1) GIBBS, *Conn. Acad. Trans.*, t. III, 1875, p. 229, et surtout BOLTZMANN, *Wied. Ann.*, t. LVII, 1896, p. 783, ont montré les premiers, je crois, comment les théories cinétiques amènent à voir dans le principe de Carnot-Clausius une loi de probabilité.

(2) Par exemple, tous ces énoncés conduisent à dire que la variation inverse de la détente d'un gaz ne peut s'effectuer spontanément. Or, comme on vient de voir, ceci n'est pas rigoureusement certain, mais seulement probable, si la théorie cinétique est admise.

Le poids et le thermostat se retrouveraient donc dans leur état initial, ainsi que le système donné, sans qu'il s'ensuive aucun changement autre, puisqu'on a supposé qu'il y avait neutralisation. Un tel retour à l'état initial est impossible d'après le principe d'évolution.

Donc, à la fin du cycle, le changement partiel relatif au poids et celui du thermostat ne peuvent se réduire à rien. Ils forment dès lors, à cet instant, du fait que rien d'autre n'a changé, un changement isolé.

Il faut donc, puisque $\mathfrak{T}_1$ et Q_1 sont égaux et de signes contraires :

Ou bien que le poids soit abaissé et que le thermostat ait été échauffé d'une quantité équivalente;

Ou bien que le poids soit élevé et que le thermostat se soit refroidi d'une quantité équivalente.

Ces deux changements, seuls possibles, d'après le principe d'équivalence, sont inverses l'un de l'autre; or, nous savons déjà (n° 91) que le premier est isolable; donc, d'après le principe d'évolution, le second ne peut pas l'être.

Nous atteignons, par conséquent, à l'énoncé suivant :

Quand un système a décrit un cycle et que le changement extérieur se réduit, en définitive, à un changement subi par un système auxiliaire formé d'un poids et d'un thermostat, nécessairement le poids est descendu et le thermostat s'est échauffé.

Il serait plus bref et, en somme, tout aussi complet de dire :

Un changement isolé ne peut se réduire à l'élévation d'un poids et au refroidissement d'un thermostat.

Si l'on se rappelle ce qu'on entend par *machine* (n° 136), on voit de suite qu'il est impossible de réaliser une machine qui, suivant l'expression courante, utilise *une seule source de chaleur*. Cette proposition importante est souvent prise comme énoncé du second principe.

Par exemple, et malgré l'importance du réservoir d'énergie que forme la mer, on ne pourra construire une machine qui, à la fin

de chaque période, se trouve avoir élevé des poids en refroidissant un peu l'eau de la mer. Une telle machine réaliserait ce qu'Ostwald a appelé un *mouvement perpétuel de seconde espèce* [1], qui se trouve impossible aussi bien que le *mouvement perpétuel* proprement dit (n° 78).

* * *

CYCLES RÉALISABLES AVEC LE CONCOURS D'UNE SOURCE DE CHALEUR (CYCLES MONOTHERMES).

154. Définition. — Il y a au moins un groupe de cas, dont j'ai au reste déjà parlé (n° 134), pour lesquels les variations $\mathfrak{T}_1$, Q_1 du système auxiliaire poids-thermostat sont numériquement égales au travail $\mathfrak{T}$ et à la chaleur Q fournis à l'extérieur par le système qui évolue.

Il suffit pour cela, comme nous l'avons vu, que parmi les thermostats fictifs qui peuvent remplacer l'extérieur, au point de vue de ses actions thermiques, tous ceux θ qui ont été échauffés aient des températures supérieures ou égales à celles de tous ceux θ' qui ont été refroidis. Alors, par simple contact avec un même thermostat auxiliaire Θ de température intermédiaire, tous les thermostats primitifs pourront reprendre leur état initial, et le thermostat auxiliaire subira un changement numériquement égal à celui qu'ils avaient d'abord subi, c'est-à-dire par définition à la chaleur Q cédée par le système ; le résultat subsisterait, bien entendu, si un seul des deux groupes θ et θ' existait.

Quand la condition ainsi détaillée sera remplie, nous dirons que la transformation peut se faire *avec le concours d'une seule source de chaleur*. Cette expression implique une hypothèse bien vraisemblable, à savoir que le thermostat Θ, plus chaud que les thermostats θ qui ont agi en se refroidissant, aurait pu les remplacer, non seulement après coup, mais pendant la transformation, et de même pour les thermostats θ'. Au surplus, cette hypothèse n'est pas essentielle à ce qui va suivre, et si l'on voulait être très prudent, on se dispenserait de la faire, en cherchant une autre expres-

---

[1] OSTWALD, *Allgemeine Chemie*, t. II, 2e édition, p. 474.

sion pour désigner les transformations considérées, mais cela ne paraît pas bien utile. Plus brièvement encore, nous dirons qu'une quelconque de ces transformations est *monotherme;* cela ne voudra absolument pas dire que la température du système reste uniforme d'un point à l'autre, ni constante d'un instant à l'autre, mais seulement qu'une source unique, à température bien fixée, aurait pu à chaque instant remplacer l'extérieur au point de vue thermique, la variation totale de cette source unique Θ étant numériquement égale à la chaleur Q cédée par le système.

155. Cycles monothermes. — Supposons maintenant que la transformation monotherme ramène le système à son état initial, ou, plus brièvement, que le système ait décrit un *cycle monotherme.*

Alors le changement extérieur se réduit à un changement isolable du système poids-thermostat, et nous venons de voir (n° 153) que, alors, ce changement se compose nécessairement d'un abaissement du poids et d'un échauffement du thermostat. Nous atteignons donc, en conséquence de ce théorème général, aux deux propositions suivantes :

La chaleur dégagée le long d'un cycle monotherme est nécessairement positive (¹).

Le travail extérieur fourni le long d'un cycle monotherme est nécessairement négatif.

Ces propositions ont une importance capitale. On choisit assez fréquemment la première comme énoncé du principe de Carnot.

156. Cycles monothermes réversibles. — Nous savons de plus, toujours d'après le n° 153, que ce travail τ et cette chaleur Q ne peuvent être rigoureusement nuls tous deux, à la fin du cycle. Mais l'une de ces quantités, et par suite l'autre, puisque leur somme est nulle, peut devenir très petite.

Montrons qu'alors *le cycle est approximativement réversible*

(¹) Si, par exemple, un cycle a été décrit à l'intérieur d'un thermostat à glace fondante, nous sommes assurés que, de ce fait, de la glace a fondu dans le thermostat.

et admet comme forme limite un cycle réversible lorsque $\mathfrak{T}$ *et* Q *tendent vers zéro.* Il va de soi qu'on ne vise pas ici le cas peu intéressant où $\mathfrak{T}$ et Q tendraient vers zéro simplement parce que le cycle deviendrait pratiquement imperceptible, comme il arriverait si le système étudié devenait infiniment petit, ou si les états qu'il traverse le long du cycle devenaient tous infiniment voisins de l'un d'entre eux.

Ce cas écarté, soient donc $\mathfrak{T}$ et Q très petits; on pourra, au prix d'une action extérieure très faible, rétablir dans leur état initial le poids et le thermostat auxiliaires; le système isolé qu'ils forment avec le système donné aura donc, au prix de cette action très faible, repris son état initial. Or, d'après l'hypothèse par laquelle j'ai complété le second principe (n° 150), cela n'est possible que si *toutes* les opérations effectuées sont pratiquement réversibles. Le cycle parcouru est donc réversible, comme on voulait le montrer.

Ceci exige que tous les états rencontrés soient au moins des états d'équilibre apparent : la température aura donc dû, à chaque instant, être la même pour tous les points du système, c'est-à-dire être uniforme (¹). Elle aura dû, à chaque instant pendant lequel θ ou θ' agissait, être sensiblement égale à celle de cette source extérieure. Enfin, pour que cette source puisse reprendre réversiblement son état initial sous l'action du seul thermostat Θ, il aura fallu qu'elle ait toujours sensiblement la température fixée de ce thermostat auxiliaire. La température aura donc été constante, d'un instant à l'autre, tout au moins dans les instants où le système n'a pas été thermiquement isolé.

Pour exprimer cette uniformité de température d'une région à l'autre du système, et d'un instant à l'autre, nous dirons que le cycle est *isotherme*. Un cycle monotherme réversible est forcément isotherme.

Réciproquement :

Quand un cycle monotherme est approximativement rever-

(¹) Il peut arriver que le système soit décomposé en systèmes distincts éloignés les uns des autres. Alors les considérations ici indiquées seront applicables à chacun de ces morceaux du système total. Dans chaque morceau la température sera uniforme et égale à celle de la source, quand la source agira; elle pourra être différente pour deux morceaux différents.

sible, le travail extérieur et la chaleur dégagée sont très petits, et tendent vers zéro quand le cycle admet comme forme limite un cycle réversible.

Nous savons en effet (n° 155) que la chaleur Q dégagée par le système le long du cycle monotherme est forcément positive,

$$Q > 0.$$

Nous pouvons maintenant, c'est l'hypothèse, décrire un second cycle où se trouveront, dans l'ordre inverse, approximativement réalisés les états rencontrés le long du premier cycle. Soit Q′ la chaleur alors dégagée; il faut aussi

$$Q' > 0.$$

D'autre part, comme on l'a établi (n° 144) pour toute transformation approximativement réversible, les chaleurs cédées Q et Q′ sont, élément par élément, de signe contraire et égales, à des infiniment petits près d'ordre supérieur, c'est-à-dire

$$Q' = -Q + \varepsilon,$$

ε étant très petit; ou bien

$$\varepsilon = Q + Q',$$

la somme des quantités de chaleur Q et Q′, toutes deux positives, étant très petite, chacune d'elles est très petite, et c'est au fond ce qu'on voulait établir. Si, de plus, le cycle est un cycle approximativement réversible de première espèce, c'est-à-dire admet comme forme limite un cycle réversible au sens rigoureux du mot, ε et, par suite, Q ou Q′ pourront être rendus aussi petits qu'on voudra.

En même temps, $\mathfrak{T}$ deviendra aussi petit qu'on voudra : la proposition énoncée se trouve établie.

On lui donne fréquemment l'une ou l'autre des deux formes abrégées qui suivent :

La chaleur dégagée le long d'un cycle isotherme réversible est nulle.

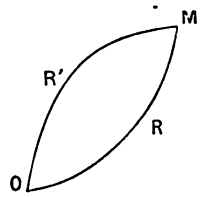
Et, d'autre part,

La somme des travaux extérieurs fournis le long d'un cycle isotherme réversible est nulle.

Nous utiliserons particulièrement cette seconde forme.

157. Travail maximum que peut fournir une transformation monotherme d'extrémités données. — Nous venons de montrer que, le long d'un cycle réversible monotherme, le travail extérieur est nul. Ceci nous permet d'affirmer que, si plusieurs transformations réversibles monothermes peuvent amener un système d'un état initial donné O à un état final donné M (*fig.* 25), le travail extérieur est le même le long de chacune de ces transformations.

Fig. 25.



Si, en effet, ORM et OR'M désignent deux transformations réversibles conduisant le système de O en M, ce système décrira un cycle réversible s'il éprouve d'abord la transformation ORM, puis la transformation MR'O inverse de OR'M. La somme des travaux extérieurs est alors nulle, c'est-à-dire

$$\underset{\text{le long de ORM,}}{\mathfrak{T}} + \underset{\text{le long de MR'O}}{\mathfrak{T}} = 0.$$

Mais le travail extérieur le long de MR'O est égal et de signe contraire au travail extérieur le long de OR'M. On a donc

$$\mathfrak{T}_{ORM} = \mathfrak{T}_{OR'M}.$$

Ainsi le travail extérieur a même valeur pour toute transformation réversible monotherme conduisant de O en M; nous allons montrer qu'il a une valeur plus petite pour toute transformation irréversible monotherme entre les deux mêmes états.

En effet, le système décrira un cycle monotherme s'il passe de O en M par la transformation irréversible OIM, puis revient en O par la transformation réversible MRO (*fig.* 26); ce cycle, contenant une portion irréversible, est irréversible et le travail extérieur doit être négatif. De plus, ce travail doit être notable, car, s'il était très petit, suivant la première proposition du n° 156, le cycle serait approximativement réversible, contrairement aux données.

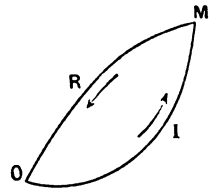
Bref :

$$\mathfrak{T}_{OIM} + \mathfrak{T}_{MRO} < 0,$$

ou bien

$$\mathfrak{T}_{OIM} < \mathfrak{T}_{ORM},$$

Fig. 26.



la différence des deux membres étant notable ; c'est bien le résultat annoncé. Nous exprimerons ce résultat et le précédent en disant que :

Le travail extérieur fourni par une transformation monotherme qui conduit un système d'un état donné à un autre état donné, ne peut dépasser une valeur maxima déterminée par ces états. Il tend vers cette valeur chaque fois que cette transformation tend vers une transformation réversible, et seulement alors (1).

158. Pour que ce théorème ne reste pas en quelque sorte à l'état de pure spéculation, sans contact avec la réalité, il faut se rendre compte des circonstances où interviennent les transformations monothermes réelles, examiner si ces transformations jouent un rôle considérable, et enfin discuter les conditions d'existence de transformations réversibles qui aient mêmes extrémités que ces transformations réelles.

Tout d'abord, sera monotherme (n° 154) toute réaction effectuée dans un milieu de température constante, par exemple à l'intérieur d'un thermostat ; ces réactions interviennent donc fréquemment dans la nature ; elles prennent une importance relative encore plus grande dans les laboratoires où l'on peut assurer avec précision la constance de température du milieu extérieur.

Mais il faut encore, pour que le théorème précédent soit appli-

(1) Gibbs, Maxwell, puis Helmholtz énoncèrent indépendamment ce théorème.

cable, qu'une transformation réversible existe, qui soit monotherme et qui ait mêmes extrémités que la transformation réelle étudiée. Si l'on prenait la question d'un point de vue tout à fait général, cette existence serait tout au moins problématique (n° 147); mais on se place en général dans des conditions où cette existence ne paraît pas impossible. Par exemple, s'il s'agit de réactions chimiques entre des substances variées, on part de l'état d'équilibre dans lequel se trouvent ces substances, lorsqu'elles sont placées dans des flacons distincts; puis on supprime certaines des conditions de l'équilibre, en ouvrant les flacons et mélangeant leur contenu; une réaction se produit alors; enfin, *on attend que la réaction soit* TERMINÉE, c'est-à-dire on attend que le système ait repris un nouvel état d'équilibre, apparent ou réel. Nous sommes bien alors dans les conditions où une transformation réversible conduisant de l'état initial à l'état final est possible, sinon certaine.

159. **Postulat.** — Complétant, dans ce cas, le postulat déjà énoncé au n° 147, nous ne nous contenterons pas de supposer qu'une telle transformation existe; mais, comme la température finale et la température initiale sont les mêmes, *nous admettrons qu'il existe toujours au moins une transformation réversible isotherme qui amène le système de l'état d'équilibre initial à l'état d'équilibre final.*

Le théorème précédent se trouve dès lors applicable, et cela prend un sens de parler du travail maximum qu'on peut attendre d'une transformation joignant les deux états d'équilibre considérés.

160. **Énergie utilisable.** — Nous dirons, suivant une expression proposée par Maxwell, que ce travail maximum mesure la diminution d'*énergie utilisable* du système, supposé assujetti à passer par une transformation monotherme de l'état initial O à l'état final M [1]. Pour un état initial donné, l'énergie utilisable est donc fonction de l'état final.

Si nous désignons par ψ cette énergie utilisable (notation de

[1] Pour désigner ce même travail, Helmholtz proposa l'expression d'*énergie libre*, expression qu'on emploie assez fréquemment pour qu'il en faille connaître le sens.

Gibbs), nous aurons, d'après cette définition,

$$(\mathfrak{E}_{\text{maximum}})_{OM} = -\psi_{OM} = \psi_{MO}.$$

Si nous appelons *chaleur latente de transformation*, et si nous désignons par L_{OM} la chaleur reçue par le système quand il passe réversiblement et à température constante de l'état O à l'état M, nous aurons

$$U_{OM} = \psi_{OM} + L_{OM}.$$

ou bien

$$\psi_{OM} = (U - L)_{OM}.$$

En discutant la stabilité des équilibres (Chap. VI), nous utiliserons ces considérations.

Puisque, le long d'une transformation réelle monotherme, le travail extérieur est inférieur à la diminution d'énergie utilisable, *il faut que la chaleur absorbée le long de cette transformation soit inférieure à la chaleur latente*

$$-Q_{OM} > L_{OM},$$

afin que l'égalité

$$-\mathfrak{E}_{OM} - Q_{OM} = \psi_{OM} + L_{OM} (= U_{OM}),$$

qui exprime le principe d'équivalence, reste vérifiée.

* * *

CAS GÉNÉRAL : CYCLES RÉALISABLES AVEC LE CONCOURS DE DEUX SOURCES DE CHALEUR.

161. Laissons maintenant de côté le cas des changements qui peuvent être effectués avec le concours d'une seule source de chaleur, et considérons le changement le plus général.

J'ai démontré (n° 133) que ce changement peut toujours être neutralisé par le changement d'un système auxiliaire formé d'un poids et de deux thermostats, le changement relatif au poids donnant le travail extérieur, et la somme de ceux des thermostats donnant la chaleur cédée.

Développons certaines conséquences qui résultent de cette proposition, quand on lui adjoint le principe d'évolution.

Soit Q la chaleur fournie au plus chaud des deux thermostats

du système auxiliaire, ou, comme on dit souvent, à la *source chaude;* soit de même q la chaleur fournie à la *source froide.* Quand le système a décrit un cycle avec production du travail extérieur $\mathfrak{T}$, on a forcément

$$\mathfrak{T} + (Q + q) = 0.$$

On peut faire quatre hypothèses relativement aux signes des chaleurs Q et q.

162. **Les deux sources ne peuvent avoir été refroidies.** — 1° On pourrait imaginer que chacun des deux thermostats ait été refroidi, Q et q étant négatifs.

Cela est impossible; en effet, par contact avec un thermostat auxiliaire, plus chaud que chacun d'eux et qui, par suite, *se refroidirait,* on pourrait rétablir dans leur état initial les deux thermostats primitifs. Cela nous ramènerait au cas d'un cycle effectué avec intervention d'un seul thermostat, le thermostat auxiliaire. Il aurait donc dû *s'échauffer* (n° 155), et l'on aboutit ainsi à une contradiction.

163. **Les deux sources peuvent avoir été échauffées.** — 2° Chacun des deux thermostats peut être échauffé, Q et q étant positifs. Par contact avec un thermostat auxiliaire plus froid que chacun d'eux, et qui par suite s'échauffera, on pourra rétablir dans leur état initial les deux thermostats primitifs. On revient encore au cas d'un cycle monotherme, mais il n'y a plus contradiction.

164. **Source chaude échauffée; source froide refroidie : à ce prix on ne peut élever un poids.** — 3° Le thermostat chaud peut être échauffé et le thermostat froid être refroidi :

$$Q > 0, \qquad q < 0.$$

Alors encore nous pouvons revenir au cas d'un cycle monotherme en employant un thermostat auxiliaire, de température intermédiaire entre celle du thermostat chaud et celle du thermostat froid.

Par contact avec ce thermostat auxiliaire, le thermostat froid, qui avait été refroidi, sera réchauffé; nous ferons cesser le contact lorsqu'il aura repris son état initial, subissant ainsi le changement $(-q)$ neutralisé par un changement q du thermostat auxiliaire.

De même le contact du thermostat auxiliaire refroidira le thermostat chaud, qui avait été échauffé, et pourra le ramener à l'état

initial en même temps que le thermostat auxiliaire subira le changement Q. Le changement total de ce thermostat est donc mesuré par $(Q + q)$, et comme, en définitive, il a seul changé, on doit avoir

$$Q + q > 0$$

ou

$$Q > -q.$$

L'échauffement du thermostat chaud est donc, en valeur absolue, supérieur au refroidissement du thermostat froid.

Il lui est d'ailleurs supérieur d'une quantité finie, car le cycle total parcouru contient sûrement des portions irréversibles (transformations au contact du thermostat auxiliaire, où interviennent des différences de températures finies). Dès lors, il est impossible (n° 150) que $(Q + q)$ soit infiniment petit.

Ce raisonnement serait toutefois en défaut si Q et q étaient séparément infiniment petits, auquel cas les portions irréversibles cesseraient d'avoir une existence pratique. Mais, ce qui importera par la suite, c'est que Q et q ne peuvent être notables et, en même temps, avoir des valeurs absolues infiniment voisines.

L'inégalité qui vient d'être établie

$$Q + q > 0,$$

jointe à l'égalité

$$\mathfrak{T} + (Q + q) = 0,$$

entraîne immédiatement

$$\mathfrak{T} < 0.$$

Le travail extérieur est négatif : le cycle ne pourra être utilisé pour remonter des poids.

On ne peut donc espérer construire une machine qui fonctionne indéfiniment en échauffant une source chaude et refroidissant une source froide.

Cette proposition s'énonce généralement comme il suit :

On ne peut, sans dépenser de travail, faire passer de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud (¹).

(¹) Je tiens à m'élever contre l'extrême incorrection de ce langage, qui certainement entre pour beaucoup dans les difficultés qu'un débutant éprouve à comprendre le principe de Carnot. Il faut absolument cesser de voir dans la cha-

Cet énoncé est celui que, depuis Clausius, on donne le plus généralement comme énoncé du second principe; en d'autres termes, on peut en tirer les mêmes conséquences que de l'énoncé pris ici comme point de départ, et dont nous avons pu, réciproquement, le déduire.

Nous avons rencontré cette démonstration en cours de route; elle se réduit presque à rien si on la prend directement comme but. Tout revient alors à montrer que :

Il est impossible d'obtenir un changement isolable constitué par :

l'élévation d'un poids,

l'échauffement d'un thermostat chaud,

et le refroidissement d'un thermostat froid.

En effet, c'est le changement inverse qui est isolable : en laissant tomber un poids, et en refroidissant un thermostat chaud, on peut manifestement échauffer un thermostat froid. D'après le principe d'évolution, le changement imaginé ne peut donc être isolable.

165. **Source chaude refroidie; source froide échauffée.** — 4° Enfin, et c'est la dernière hypothèse possible, le thermostat chaud peut être refroidi et le thermostat froid être échauffé

$$Q < 0, \qquad q > 0.$$

Cette fois, le contact avec un seul thermostat auxiliaire ne peut plus ramener les deux thermostats à leur état initial, et nous avons un cas réellement nouveau.

On n'a plus alors de raisons pour affirmer que le travail extérieur sera nécessairement négatif; l'égalité

$$\mathfrak{T} + Q + q = 0,$$

qui peut s'écrire

$$\mathfrak{T} = (-Q) - q,$$

montre que le cycle pourra être utilisé pour soulever des poids, si,

---

leur une sorte de fluide dont on pourrait d'abord saisir le passage du corps froid dans le système qui décrit un cycle, puis suivre l'histoire dans ce système, et enfin saisir l'arrivée dans le corps chaud.

en valeur absolue, le thermostat froid s'échauffe moins que ne se refroidit le thermostat chaud. Nous verrons (n° 172) que cela est possible.

Mais la considération des cycles réversibles qui mettent en jeu deux thermostats nous est indispensable pour acquérir, à cet égard, une connaissance plus précise.

* * *

CYCLES RÉVERSIBLES EFFECTUÉS AVEC LE CONCOURS DE DEUX SOURCES DE CHALEUR.

166. Nous admettrons, sans chercher à le démontrer, que, étant choisies arbitrairement deux températures, on peut toujours effectuer un cycle approximativement réversible qui mette en jeu seulement deux thermostats ayant ces températures données, et qui produise tout au moins dans l'un d'eux un changement tendant vers une limite finie, quand le cycle tend vers une forme limite réversible (1).

Il est dès lors impossible que le changement produit dans l'autre thermostat puisse tendre vers zéro. En effet :

Supposons que, par exemple, on ait à la limite

$$Q = 0, \qquad q \neq 0.$$

Alors, à la fin du cycle réversible, le système qui comprend le système donné et le thermostat chaud a repris l'état initial, en ayant mis en jeu un seul thermostat extérieur. Le changement de ce thermostat doit donc être positif (n° 155) :

$$q > 0.$$

Mais le cycle est réversible; parcourons-le en sens inverse : les

(1) Il semble bien qu'au moins entre des limites très éloignées cela soit possible par le moyen d'un *cycle de Carnot*, composé des opérations suivantes : 1° détente isotherme d'une masse gazeuse qui soulève des poids en refroidissant le thermostat chaud, ce changement pouvant évidemment être notable; 2° détente adiabatique qui refroidit le gaz et l'amène à la température du thermostat froid; 3° Compression isotherme, échauffant ce thermostat; 4° compression adiabatique, ramenant le gaz à l'état initial.

chaleurs cédées sont égales aux précédentes et de signes contraires, la chaleur cédée au thermostat froid devient $(-q)$ puisque, en définitive, il a seul varié, on doit avoir maintenant

$$-q > 0,$$

q ne peut donc être que nul [1].

167. **Les chaleurs cédées aux deux sources ont des signes contraires.** — Ainsi les changements Q et q, dès lors qu'on ne les supposepas tous deux infiniment petits [2], sont tous deux notables.

Ils sont alors forcément de signe contraire; sans cela ils seraient tous les deux négatifs pour un des sens de parcours du cycle, et l'on a démontré (n° 162) que cela est impossible.

Enfin, le changement Q du thermostat chaud est supérieur en valeur absolue à celui q du thermostat froid, et la différence de ces valeurs absolues est finie. Cela résulte du fait que, pour l'un des sens de parcours du cycle, Q sera positif et q négatif, ce qui, d'après un raisonnement fait au n° 164, entraîne la proposition énoncée.

168. **Le rapport des chaleurs cédées aux deux sources est fixé par leurs températures.** — Nous pouvons maintenant établir une proposition qui servira de base à la définition des températures absolues, et qu'on peut énoncer comme il suit :

Deux températures étant données, le rapport $\frac{Q}{q}$ *des chaleurs cédées à deux sources ayant ces températures, le long d'un cycle réversible quelconque où interviennent seulement ces deux sources, a une valeur absolue fixée, indépendante du cycle choisi.*

En d'autres termes, si deux cycles produisent, dans les thermostats qui ont les deux températures données, respectivement les

---

(1) J'ai abrégé le raisonnement; on le rendra facilement rigoureux si on le croit utile, en tenant compte, comme au n° 156, du fait que le cycle réellement parcouru n'est qu'approximativement réversible.

(2) Le cas de Q et q, tous les deux sensiblement nuls, n'est pas contradictoire, mais n'a pas d'intérêt : nous ne l'étudierons pas.

changements Q, q et Q', q', on aura [1]

$$\left|\frac{Q}{q}\right| = \left|\frac{Q'}{q'}\right|,$$

ou, ce qui revient au même,

$$\frac{|Q|}{|Q'|} = \frac{|q|}{|q'|}.$$

C'est ce que nous allons voir.

Soit $\frac{m}{m'}$ une fraction [1] égale au premier de ces rapports :

$$\frac{m}{m'} = \frac{|Q|}{|Q'|},$$

en sorte que

$$m\,|Q'| = m'\,|Q|.$$

Les valeurs absolues nous important seules, et les cycles étant réversibles, nous pouvons supposer qu'ils sont décrits dans des sens tels que, par exemple, Q soit positif et Q' négatif (d'où résulte q négatif et q' positif). Répétons m' fois le premier cycle, puis m fois le second, le changement du thermostat chaud

$$m'Q + mQ' = m'\,|Q| - m\,|Q'|$$

sera nul d'après l'égalité qui précède. Le système total, qui comprend à la fois le thermostat chaud et les deux systèmes qui ont décrit des cycles, a donc repris son état initial après des opérations toutes réversibles, bref a décrit un cycle *réversible,* avec intervention d'un seul thermostat extérieur, le thermostat froid. La chaleur cédée à ce dernier est donc nulle (n° 156) et l'on a

$$mq' + m'q = 0,$$

ou bien

$$\frac{m}{m'} = \frac{|q|}{|q'|},$$

et, par suite, comme il résulte de la définition de $\frac{m}{m'}$,

$$\frac{|Q|}{|Q'|} = \frac{|q|}{|q'|}.$$

La constance du rapport $\frac{|Q|}{|q|}$ est donc établie.

---

[1] Je rappelle que $|a|$ désigne la valeur absolue de a; par exemple $|-3| = 3$.

[2] Le cas de Q et Q' incommensurables l'un avec l'autre n'a pas de sens physique.

169. Températures absolues. — Ce résultat va nous permettre de définir une fonction numérique de la variable physique température, qui satisfera aux conditions générales exigées d'une telle fonction (n° 60) et qui aura l'avantage de ne dépendre des propriétés spéciales d'aucune substance [1].

Pour cela, faisons d'abord correspondre un nombre T_1 choisi arbitrairement à une température (1) également arbitraire, celle de la glace fondante par exemple.

Considérons maintenant un cycle réversible où interviennent deux thermostats, l'un ayant la température (1) et qui recevra la chaleur Q_1, l'autre ayant une température (2) et qui recevra la chaleur Q_2. Le rapport $\left|\frac{Q_2}{Q_1}\right|$ est fixé sans ambiguïté, d'après ce qui précède.

Nous ferons correspondre à la température (2) le nombre positif T_2 défini par l'égalité

$$T_2 = T_1 \times \left|\frac{Q_2}{Q_1}\right|.$$

De même, à la température (3), nous ferons correspondre le nombre positif T_3 défini par l'égalité

$$T_3 = T_1 \left|\frac{Q_3}{Q_1}\right|,$$

et ainsi de suite.

A chaque température physiquement définie correspond ainsi un nombre qu'on nomme *température absolue,* pour rappeler que sa détermination ne fait appel aux propriétés particulières d'aucune substance.

Assurons-nous maintenant que la température absolue possède les conditions exigées de toute fonction qui numérote les températures.

D'abord, quand la température s'élève, la température absolue grandit : en effet, si par exemple la température (2) est supérieure à la température (1), la chaleur Q_2 sera en valeur absolue supérieure à la chaleur Q_1 et en différera d'une quantité finie

---

[1] Lord Kelvin paraît avoir indiqué le premier cette conséquence du principe de Carnot (1848).

(n° 167); T_2 *sera donc supérieur à* T_1 *et en différera d'une quantité finie* (¹).

En second lieu, quand la température varie extrêmement peu, le nombre *température absolue* varie extrêmement peu.

En d'autres termes, $|Q_2|$ tend vers $|Q_1|$ quand la température (2) tend vers la température (1). En effet, le cycle réversible qui définit Q_2 à partir de Q_1 tendra alors vers un cycle réversible isotherme accompli à la température (1); la chaleur cédée le long de ce cycle, c'est-à-dire $(Q_1 + Q_2)$, tendra donc vers o et, par suite, $|Q_2|$ tendra vers $|Q_1|$, ou T_2 vers T_1.

Ces considérations nous font concevoir la possibilité de mesurer les températures absolues, mais d'une manière qui, pratiquement, ne serait guère applicable : nous verrons que les propriétés des gaz simplifient extrêmement cette mesure (Livre II).

170. Enfin, la température absolue n'est définie qu'à un facteur constant près, puisque T_1 est arbitraire. Mais le rapport des températures absolues T et t correspondant à deux températures physiquement déterminées est bien déterminé : c'est la valeur absolue du quotient $\frac{Q}{q}$ des chaleurs cédées à deux sources ayant ces températures le long d'un cycle réversible quelconque où interviennent seulement ces deux sources.

Q et q étant de signe contraire, on a donc

$$\frac{T}{t} = -\frac{Q}{q} \qquad \text{ou bien} \qquad \frac{Q}{T} + \frac{q}{t} = 0.$$

171. Nous allons maintenant voir que, pour un cycle irréversible, le premier membre de l'égalité précédente est positif, en sorte qu'on a

$$\frac{Q}{T} + \frac{q}{t} > 0,$$

T et t désignant les températures des deux sources (²).

(¹) Ce dernier point n'est pas, en général, mis en évidence : on risque ainsi de ne pas apercevoir la nécessité de l'hypothèse complémentaire faite au n° 150, sans laquelle on ne peut l'établir.

(²) Je répète que, dans le cas de l'irréversibilité, nous ne nous préoccupons pas du tout de connaître la température du système ou même de savoir si elle peut être définie.

Remarquons, pour le montrer, qu'on peut toujours par le moyen d'un cycle réversible auxiliaire, effectué avec le concours des deux sources données, ramener l'une d'elles à son état initial; par exemple, nous pouvons imaginer un cycle réversible qui ferait subir au thermostat froid le changement $(-q)$, en même temps que le thermostat chaud subirait une nouvelle variation Q'. Le cycle auxiliaire est réversible, donc ce changement Q' doit vérifier l'égalité

$$\frac{Q'}{T} + \frac{(-q)}{t} = 0,$$

d'où résulte

$$Q' = q\frac{T}{t}.$$

D'autre part, le thermostat chaud se trouve en définitive avoir seul changé; il a donc été échauffé et l'on a

$$Q + Q' > 0.$$

Donc

$$Q + q\frac{T}{t} > 0$$

ou

$$\frac{Q}{T} + \frac{q}{t} > 0.$$

C'est le résultat annoncé [1].

172. Machines thermiques. — Il est maintenant aisé de montrer qu'on peut construire des machines utilisant deux sources de chaleur et de trouver le rendement maximum de ces machines.

Pour qu'un cycle puisse être employé à soulever des poids, il faut, comme nous l'avons vu (n° 165), que la source chaude soit refroidie et que la source froide soit échauffée $[Q < 0; q > 0]$; on a d'ailleurs

$$\mathfrak{T} = -(Q + q),$$

---

[1] A titre de vérification, on voit de suite que cette relation est vérifiée dans le cas d'une barre métallique en état de régime permanent, réunissant deux thermostats de températures T et t; entre deux instants quelconques la barre ne change pas, et peut donc être regardée comme ayant décrit un cycle. Elle a reçu Q et cédé q, ici égal à $(-Q)$. Mais $t < T$; donc on a bien

$$\frac{Q}{T} + \frac{q}{t} > 0.$$

en même temps que, ainsi qu'on vient de le prouver,

$$\frac{Q}{T} + \frac{q}{t} \geqq 0,$$

le signe d'égalité rappelant que, lorsque le cycle est approximativement réversible, le premier membre est pratiquement nul.

Cette inégalité peut s'écrire

$$Q\frac{t}{T} + q \geqq 0,$$

ou bien, ajoutant et retranchant Q,

$$(Q + q) + Q\left(\frac{t}{T} - 1\right) \geqq 0,$$

ou encore

$$-(Q + q) \leqq (-Q)\frac{T - t}{T},$$

et, par suite,

$$\mathfrak{T} \leqq (-Q)\frac{T - t}{T}.$$

Le second membre est positif puisque Q est négatif. Ainsi un tel cycle peut effectivement fournir du travail; la plus grande quantité de travail extérieur, pour un changement donné Q du thermostat chaud, correspond au cas de la réversibilité, pour laquelle on a

$$\mathfrak{T} = (-Q)\frac{T - t}{T}.$$

Le rendement de la machine est le quotient du travail obtenu $\mathfrak{T}$ par la chaleur $(-Q)$ fournie par le thermostat chaud; il est maximum et, d'après l'égalité précédente, égal à $\left(1 - \frac{t}{T}\right)$ quand le cycle est réversible.

Nous retrouvons ainsi la proposition célèbre énoncée par Carnot :

Le rendement d'une machine réversible fonctionnant entre deux températures données est plus grand que celui de toute machine non réversible; il est le même pour toutes les machines réversibles fonctionnant entre ces deux températures.

173. Cas de deux températures infiniment voisines. — Forme de la relation différentielle qui, pour une transformation donnée, relie la température, la chaleur latente et l'énergie utilisable. — Imaginons qu'une transformation réversible isotherme puisse

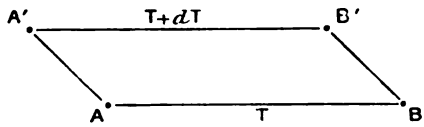
amener un système de l'état A à l'état B supposé notablement différent de A. Le travail extérieur $\mathfrak{T}_{AB}$ fourni le long de cette transformation, changé de signe, définit, comme on l'a vu (n° 160), l'énergie utilisable de la transformation; de même, la chaleur $(-Q_{AB})$ définit la chaleur latente L de transformation

$$\psi = -\mathfrak{T}_{AB},$$
$$L = -Q_{AB}.$$

De l'état A nous pourrons passer par compression adiabatique (n° 62) réversible à un état A′ pour lequel le système aura la température $(T + dT)$. De même nous pourrons définir un état B′ de température $(T + dT)$ obtenu à partir de B par compression adiabatique réversible.

A′ et B′ sont à la même température $(T + dT)$. Par raison de continuité, j'admets qu'il existe une transformation réversible isotherme A′B′ qui tend vers la transformation AB quand dT tend vers zéro et qui est accompagnée d'un dégagement de chaleur $(Q + dQ)$. Le schéma qui forme la figure 27 a pour but de rappeler toutes ces transformations.

Fig. 27.



Le cycle AA′B′BA, que nous appellerons *cycle* C′, est réversible, comme formé de portions réversibles; les chaleurs cédées aux sources sont $(Q + dQ)$ et $(-Q)$. On doit donc avoir

$$\frac{Q + dQ}{T + dT} + \frac{-Q}{T} = 0,$$

ou bien

$$\frac{Q + dQ}{T + dT} = \frac{Q}{T},$$

et, par suite,

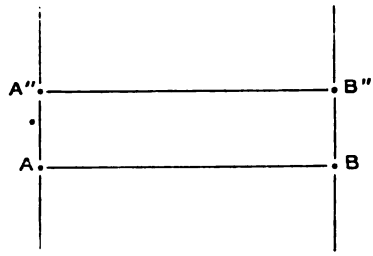
$$\frac{Q}{T} = \frac{dQ}{dT}.$$

D'autre part, le système étant pris dans l'état A, nous pouvons l'enfermer dans une boîte de volume invariable et dont les parois

sont électriquement isolantes. Puis, nous pouvons l'échauffer réversiblement, toute production de travail extérieur étant ainsi évitée. Le système prend alors une série d'états dont chacun est fixé sans ambiguïté quand la température est fixée.

Soit A″ (*fig.* 28) un de ces états correspondant à la température t. De même, par échauffement réversible, et sans travail extérieur, nous obtiendrons, à partir de B, une série d'états dont un

Fig. 28.



seul B″ aura la température t. Le travail extérieur le long de la transformation isotherme A″B″, dont les extrémités sont définies par la connaissance de t, est donc fixé en même temps que t : ce travail est fonction de la seule variable température, et, par suite, sa valeur changée de signe, qui est l'énergie utilisable de la transformation A″B″, est, *dans les conditions qui viennent d'être précisées,* fonction de la seule variable température.

Supposons maintenant que $(T + dT)$ soit la température des états A″, B″, et soit $(\psi + d\psi)$ l'énergie utilisable qui correspond à la transformation A″B″.

Je vais essayer de montrer que, lorsque dT tend vers zéro, le rapport de $d\psi$ à dQ tend vers 1, en sorte qu'on peut écrire, au lieu de l'égalité qui précède,

$$(1) \qquad \frac{Q}{T} = \frac{d\psi}{dT},$$

ou, si l'on se rappelle que la chaleur latente L est égale à $(-Q)$,

$$(2) \qquad L = -T\frac{d\psi}{dT},$$

équations importantes, dont nous ferons un usage fréquent, et qu'on peut exprimer comme il suit :

Pour une transformation isotherme donnée, la chaleur latente, changée de signe, est égale au produit par la température absolue de la dérivée que l'énergie utilisable admet relativement à cette température lorsque, sans effectuer de travail extérieur, on change la température de la transformation.

On sait (n° **160**) que l'énergie utilisable ψ, la chaleur latente L et l'énergie interne U vérifient l'égalité

$$\psi = U - L.$$

On peut donc aussi bien exprimer le théorème précédent par l'égalité

$$\psi = U + T\frac{d\psi}{dT}. \tag{3}$$

Nous emploierons indifféremment l'une ou l'autre de ces formes équivalentes de l'énoncé.

Reste à démontrer cet énoncé, c'est-à-dire à prouver que, à la limite,

$$\frac{dQ}{d\psi} = 1.$$

174. A ma connaissance, une démonstration générale n'a pas été donnée. Voyons jusqu'où l'on peut aller.

Observons d'abord que dQ représente la chaleur cédée à l'extérieur le long du cycle réversible C'; ce nombre, changé de signe, est donc égal au travail extérieur le long du même cycle.

D'autre part, on voit aisément que $d\psi$, changé de signe, mesure le travail extérieur le long du cycle AA''B''BA que j'appellerai *cycle* C'', et tout revient à démontrer que les travaux extérieurs le long de ces deux cycles sont égaux, à des infiniment petits près d'ordre supérieur, quand dT tend vers zéro.

Le travail $\mathfrak{T}_{C''}$ le long du cycle C'' peut s'écrire

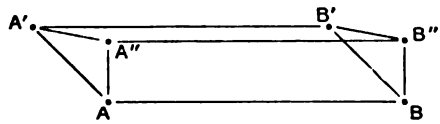
$$-d\psi = \mathfrak{T}_{C''} = \mathfrak{T}_{A''B''} + \mathfrak{T}_{BA},$$

car le long de AA'' et BB'' les travaux extérieurs sont nuls; le travail $\mathfrak{T}_{C'}$ le long du cycle C' est donné par la somme

$$-dQ = \mathfrak{T}_{C'} = \mathfrak{T}_{AA'} + \mathfrak{T}_{A'B'} + \mathfrak{T}_{B'B} + \mathfrak{T}_{BA}.$$

Il n'est pas certain que les états A″, B″ appartiennent à la transformation A′B′; mais, si cela n'est pas, et comme ils ont même température $(T + dT)$ que A′ et B′, nous admettrons que des transformations réversibles isothermes peuvent faire passer de A′ en A″ et de B″ en B. Ces diverses transformations se trouvent *rappelées* par le schéma qui forme la figure 29, obtenu en superposant les deux schémas précédents.

Fig. 29.



Comme le travail extérieur est le même pour deux isothermes de mêmes extrémités, nous pourrons écrire

$$\mathfrak{T}_{A'B'} = \mathfrak{T}_{A'A''B''B'}$$

et, par suite,

$$\mathfrak{T}_{C'} = (\mathfrak{T}_{AA'A''} + \mathfrak{T}_{B''B'B}) + (\mathfrak{T}_{A''B''} + \mathfrak{T}_{BA}),$$

c'est-à-dire

$$\mathfrak{T}_{C'} = (\mathfrak{T}_{AA'A''} + \mathfrak{T}_{B''B'B}) + \mathfrak{T}_{C''}.$$

La proposition avancée serait établie si chacun des travaux $\mathfrak{T}_{AA'A''}$ et $\mathfrak{T}_{B''B'B}$ était négligeable vis-à-vis de $\mathfrak{T}_{C''}$; au point de vue tout à fait général, je n'aperçois pas de démonstration sûre; j'observerai sans pouvoir préciser davantage que, par exemple, le long de la transformation AA′A″, l'état du système reste infiniment voisin de l'état A, au lieu qu'il s'en écarte notablement le long du cycle C″.

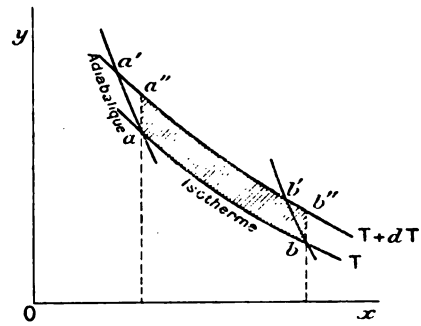
175. Mais la démonstration devient intuitive quand l'état du système est fonction de deux variables x et y, et quand le travail extérieur correspondant à une transformation élémentaire est donné par l'expression

$$d\mathfrak{T} = y\,dx.$$

La figure 30 montre alors quelle représentation géométrique vient se substituer aux schémas précédents. Comme on le voit sur cette figure, la proposition avancée revient à admettre que, lorsque les points a et b restent fixes et que l'épaisseur de la bande couverte

de hachures tend vers zéro, l'aire du triangle curviligne $aa'a''$ devient négligeable vis-à-vis de l'aire de cette bande, et de même l'aire du triangle curviligne $bb'b''$, ce qui est évident.

Fig. 30.



La démonstration est donc complète, par là même, dans le cas d'une masse donnée d'un fluide homogène ou non [y = pression; x = volume]; elle est complète également dans le cas d'une pile (1) (y = force électromotrice; x = quantité d'électricité); elle est complète enfin dans le cas des variations de surface (2) (y = tension superficielle; s = surface). En fait, ce sont les cas où nous aurons à appliquer la relation énoncée.

---

(1) Nous verrons en effet, plus tard, que le travail électrique extérieur à une pile qui fonctionne réversiblement est donné par la formule

$$dW = E\,dM,$$

où E représente la force électromotrice de la pile et dM la quantité d'électricité qui la traverse dans le temps dt. D'autre part, l'état de la pile est fixé par la connaissance de E et de M (quantité d'électricité écoulée à partir d'un état donné de la pile).

(2) Nous verrons, en effet, que le travail obtenu à l'extérieur, quand la surface de séparation de deux fluides s'accroît réversiblement, a la forme

$$d\mathfrak{T} = \sigma\,ds,$$

où σ est la tension superficielle et ds l'accroissement de surface.

* * *

L'ENTROPIE.

176. Inégalité de Clausius. — Nous allons maintenant atteindre à une nouvelle et importante notion, due à Clausius, notion qui ne peut être encore débarrassée de tout appareil mathématique et qui cependant a déjà rendu de grands services aux expérimentateurs par la lumière qu'elle jette sur les considérations d'équilibre.

J'ai fait observer que, au point de vue de son action thermique sur un système, l'extérieur pouvait être remplacé à chaque instant par un nombre fini ou infini de thermostats, dont la variation définit la chaleur cédée par le système. Puis j'ai montré (n° 133) que, la transformation une fois terminée, on peut à loisir, au moyen de thermostats auxiliaires, réduire le nombre de ces thermostats, leur variation totale restant mesurée par la chaleur Q cédée par le système, et amener ce nombre à être inférieur ou égal à deux. Mais on peut ne pas faire cette réduction, ou s'arrêter avant de n'avoir que deux thermostats modifiés. Plaçons-nous maintenant dans ce cas.

Imaginons qu'un système ait décrit un cycle; soient $T_1, T_2, \ldots, T_n$ les températures des n thermostats qui, en définitive, ont été modifiés; soient $Q_1, Q_2, \ldots, Q_n$ les quantités de chaleur qu'ils ont reçues, et dont la somme doit faire la chaleur cédée par le système le long du cycle. Nous allons généraliser l'inégalité

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} > 0,$$

établie (n° 171) dans le cas de deux thermostats, et montrer que

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \ldots + \frac{Q_n}{T_n} \geqq 0,$$

le premier membre tendant vers zéro seulement quand toutes les transformations produites approchent de la réversibilité.

Considérons pour cela un thermostat auxiliaire dont la température absolue Θ est arbitraire. Nous pouvons imaginer que, par un cycle *réversible*, on fasse subir au premier thermostat la variation $(-Q_1)$ qui le rétablira dans son état initial, en même temps

que le thermostat auxiliaire subira un changement χ_1 qui devra vérifier l'égalité

$$\frac{\chi_1}{\Theta} + \frac{-Q_1}{T_1} = 0.$$

D'où résulte

$$\chi_1 = \Theta \frac{Q_1}{T_1}.$$

Par le moyen d'un second cycle réversible, nous rétablirons le deuxième thermostat dans son état initial, en même temps que le thermostat auxiliaire recevra la quantité de chaleur

$$\chi_2 = \Theta \frac{Q_2}{T_2},$$

et ainsi de suite. En définitive, tous les thermostats primitifs auront repris leur état initial; seul le thermostat auxiliaire aura varié, ayant reçu la quantité de chaleur

$$\chi_1 + \chi_2 + \ldots + \chi_n = \Theta \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \ldots + \frac{Q_n}{T_n} \right).$$

Cette quantité de chaleur doit donc être positive, et l'on a bien, puisque Θ est positif,

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \ldots + \frac{Q_n}{T_n} > 0$$

ou

$$\sum \frac{Q}{T} > 0.$$

Comme les cycles auxiliaires sont tous réversibles, le cycle total décrit par le système donné et par les thermostats primitifs sera réversible si le cycle décrit par le système seul est réversible; alors, et seulement alors, l'inégalité devient

$$\sum \frac{Q}{T} = 0.$$

Enfin, dans le cas général, si l'on ne fait subir aucune réduction au nombre des thermostats qui, à chaque instant, peuvent remplacer l'extérieur au point de vue des actions thermiques, on aura un nombre infini de ces thermostats, subissant chacun des variations infiniment petites, et l'on devra écrire

$$\int\int \frac{dQ}{T} > 0,$$

T désignant toujours les températures des thermostats. L'intégrale double a la signification suivante : à chaque instant on intègre les expressions de la forme $\frac{dQ}{T}$ relatives aux thermostats qui agissent sur les différentes régions du système entre les temps t et $(t+dt)$, puis on intègre pour la durée du cycle l'expression ainsi obtenue pour cet intervalle dt.

Dans l'intégrale du premier membre, les dQ désignent des chaleurs perdues par le système. On peut vouloir mettre en évidence les chaleurs gagnées par le système; il suffit alors de remplacer chaque dQ par le nombre égal $[-dQ_i]$; l'inégalité devient alors

$$\int\int \frac{-dQ_i}{T} > 0$$

ou

$$\int\int \frac{dQ_i}{T} < 0.$$

C'est l'inégalité de Clausius [1].

177. Quand le cycle décrit par le système devient réversible, et seulement alors, le premier membre de cette inégalité devient nul. De plus, en ce cas de réversibilité, la température du système est à chaque instant uniforme, et il suffit d'écrire

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

ou

$$\int \frac{dQ_i}{T} = 0,$$

T désignant indifféremment la température du système ou celle de l'extérieur, au même instant.

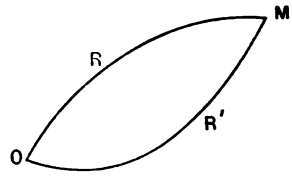
178. Entropie. — Nous pouvons dès lors affirmer que, si plusieurs transformations réversibles permettent d'amener un système d'un état initial donné O à un état final donné M, l'intégrale $\int \frac{dQ_i}{T}$ prise le long de ces différentes transformations a la même valeur.

---

[1] La démonstration qu'on vient de lire est due à M. Potier.

Si, en effet, ORM et OR'M figurent deux transformations réversibles distinctes amenant le système de O en M (*fig.* 31), le système décrira un cycle réversible s'il éprouve d'abord la transformation ORM, puis la transformation MR'O inverse de OR'M.

Fig. 31.



L'intégrale $\int \frac{dQ_i}{T}$ prise le long de ce cycle doit être nulle, c'est-à-dire

$$\int_{ORM} \frac{dQ_i}{T} + \int_{MR'O} \frac{dQ_i}{T} = 0,$$

et, par suite,

$$\int_{ORM} \frac{dQ_i}{T} = \int_{OR'M} \frac{dQ_i}{T},$$

qui est l'égalité qu'on voulait établir.

Pour un état initial donné O, l'intégrale précédente est donc fonction de l'état final. Clausius a proposé de donner à cette fonction le nom d'*entropie*. Si l'on se reporte à l'étymologie du mot, on voit qu'il entendait exprimer par là que cette fonction mesure l'*évolution* du système entre les deux états donnés.

On désigne fréquemment l'entropie par la notation S; on écrit, par exemple,

$$\int_0^M \frac{dQ_i}{T} = S_M,$$

d'où résulte immédiatement, le chemin d'intégration étant indifférent, pourvu qu'il reste réversible,

$$(1) \qquad \int_M^{M'} \frac{dQ_i}{T} = S_{M'} - S_M.$$

Dans le cas d'une transformation élémentaire, l'équation devient

$$\frac{dQ_i}{T} = dS$$

ou bien

$$(2) \qquad dQ_i = T\,dS.$$

On rapprochera utilement les équations (1) et (2) des équations relatives au travail extérieur d'un fluide :

$$\int_M^{M'} \frac{d\mathfrak{T}}{p} = v_{M'} - v_M$$

et

$$d\mathfrak{T} = p\,dv.$$

A ce point de vue, l'entropie est comparable au volume, au même titre que la température à la force; seulement, tandis que le volume est directement perceptible par nos sens, nous ne percevons directement aucune propriété physique ayant ce caractère que, dans le cas d'une transformation réversible, sa variation soit mesurée par l'intégrale $\int \frac{dQ_i}{T}$. On conçoit qu'il puisse s'agir là seulement d'une imperfection de nos sens.

En résumé, et par définition :

L'accroissement d'entropie qu'éprouve un système qui passe d'un état initial donné à un état final donné, est égal à l'intégrale $\int \frac{dQ_i}{T}$, prise le long d'une transformation réversible quelconque pouvant conduire du premier état au second.

179. Relation entre l'énergie utilisable et l'entropie. — La discussion que j'ai faite (nos 158 et 159) relativement aux conditions d'existence d'une transformation réversible isotherme d'extrémités données, montre que la variation d'entropie aura sûrement un sens, chaque fois que la variation d'énergie utilisable en aura un.

D'autre part, nous avons vu (no 160),

$$\psi_{OM} = U_{OM} - L_{OM}.$$

Or la chaleur latente L_{OM} de transformation est, par définition, l'intégrale $\int_0^M dQ_i$ prise le long d'un chemin réversible isotherme

$$L_{OM} = \int_0^M dQ_i = \int_0^M T\,dS = T\int_0^M dS = TS_{OM},$$

puisque la température constante peut se mettre en facteur. Donc

$$\psi_{OM} = (U - ST)_{OM}.$$

La fonction (U — ST) le long d'une isotherme subit donc les mêmes accroissements que l'énergie utilisable ψ, et l'on écrit souvent, en abrégé,

$$\psi = U - ST.$$

Nous avons, d'autre part, établi que

$$\psi = U + T\frac{d\psi}{dT}.$$

De là résulte immédiatement

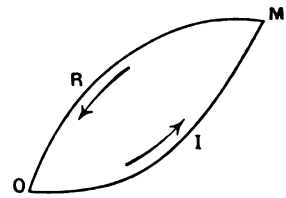
$$S_{OM} = -\frac{d\psi_{OM}}{dT},$$

la dérivée ayant le sens précis indiqué au n° **173**.

Incidemment, c'est un lapsus évident que de dire, comme on fait parfois, au sujet du *principe du travail maximum* (n° **200**), qu'aux températures élevées ST prend une importance prédominante vis-à-vis du terme U parce que T est grand; cela revient, au fond, à dire que $\frac{L}{T} \times T$ est grand, quand T est grand!

180. Il est aisé de montrer que l'intégrale $\int \frac{dQ_i}{T}$, qui a une même valeur, égale à l'accroissement d'entropie, le long de toute transformation réversible allant de O en M, a une valeur inférieure à cet accroissement pour toute transformation irréversible ayant mêmes extrémités.

Fig. 32.



En effet, le système pourra décrire alors un cycle en passant d'abord de O en M par la transformation irréversible OIM, puis revenant en O par la transformation réversible MRO (*fig.* 32); ce

cycle contenant une portion irréversible est irréversible; on devra donc avoir

$$\int_{OIM} \frac{dQ_i}{T} + \int_{MRO} \frac{dQ_i}{T} < 0,$$

ou bien

$$\int_{OIM} \frac{dQ_i}{T} < \int_{ORM} \frac{dQ_i}{T},$$

ce qu'on pourra aussi bien écrire

$$\int_{OIM} \frac{dQ_i}{T} < \left[\Delta S\right]_O^M.$$

Cette inégalité entraîne, en particulier, les conséquences suivantes :

a. Le second membre sera à coup sûr positif si tous les dQ_i qui figurent dans le premier sont positifs :

L'entropie d'un système qu'on échauffe va en croissant.

b. Le second membre sera à coup sûr positif si, T restant fixé, $\int dQ_i = 0$:

L'entropie d'un système qui a évolué à température constante, en gagnant autant de chaleur qu'il en a perdu, a grandi.

c. Le second membre sera à coup sûr positif si tous les dQ_i sont nuls :

L'entropie d'un système thermiquement isolé va sans cesse en croissant.

181. **Critique de l'énoncé précédent.** — Ce dernier théorème est célèbre; il me semble pourtant nécessaire de faire quelques réserves sur sa généralité. Comme il résulte de la définition même de l'entropie, la différence des entropies relatives à deux états du système n'a de sens que si une transformation réversible unit ces deux états. J'entends bien qu'il suffira que cette transformation soit approximativement réversible (n° 145), mais ceci même exige que les deux états considérés soient au moins des états d'équilibre apparent.

Or, tel ne sera pas le cas, en général, pour les états pris successivement par un système naturel. C'est ainsi qu'il me paraîtrait risqué de parler de l'entropie d'un être vivant ou de l'entropie d'un système en voie d'explosion; de même, *en général*, il n'y aura pas à parler de *l'entropie d'un système isolé*, car un tel système, s'il évolue, ne passe pas, sauf exceptions, par des états d'équilibre apparent.

Cette critique n'atteint d'ailleurs, à ma connaissance, aucun des résultats qu'on a déduits du théorème précédent. C'est que, somme toute, on paraît bien s'être borné à l'appliquer dans les cas, fréquents dans les conditions ordinaires d'expérience, où l'entropie conserve un sens. Le plus souvent, en effet (n° 158), un expérimentateur prend un système en équilibre; il y supprime certaines liaisons, par exemple en ouvrant un robinet qui, fermé, empêchait une masse fluide de se détendre, ou encore en ouvrant certains flacons et mélangeant leurs contenus (ce qui revient également à supprimer une cloison) *et il attend que la réaction se termine*, c'est-à-dire il attend qu'on retrouve un nouvel état d'équilibre, réel ou apparent.

Dès lors on peut imaginer une transformation réversible entre l'état initial et l'état final, et l'on est en droit, appliquant le théorème précédent, de dire que l'entropie a grandi pendant la transformation.

L'énoncé correct serait donc :

L'entropie d'un système qui passe, par une transformation adiabatique, d'un premier état d'équilibre à un second état d'équilibre, est plus grande dans le second état.

182. Il reste désirable, et il ne paraît pas impossible, qu'on puisse définir une fonction de l'état du système étudié, ayant un sens même quand le système n'est pas en équilibre, et assujettie à grandir constamment quand le système isolé évolue. Cette fonction mesurerait vraiment l'évolution du système. Il serait désirable qu'elle coïncidât avec l'entropie dans les cas où celle-ci est définie et fût comme une extension logique de cette entropie.

Dans le cas des gaz, et en admettant la théorie moléculaire cinétique, Boltzmann a pu rendre probable l'existence d'une telle

fonction [1]; une forme générale applicable pour tout système reste à imaginer.

183. **Le principe d'évolution appliqué à l'univers.** — Clausius, appliquant à l'univers entier son théorème sur l'accroissement de l'entropie d'un système isolé, a cru pouvoir déclarer que *l'entropie de l'univers tend vers un maximum*. Je remarque d'abord que le fait de croître sans cesse n'implique pas la tendance à un maximum; en second lieu, et ceci est plus grave, nous venons de voir que, dans l'état actuel, l'entropie d'un système isolé et *a fortiori* de l'univers n'a pas de sens précis. Tout ce qu'on peut conclure, me semble-t-il, d'une application d'ailleurs hasardeuse, tient dans l'énoncé même que nous avons donné au second principe (n° 148), et peut s'exprimer de la sorte : *l'univers ne revêt jamais deux fois le même aspect.* Ainsi le principe de Carnot apparaît toujours comme un principe de vie et d'évolution.

Les considérations auxquelles on s'est parfois livré relativement à la *mort de l'univers,* quand l'entropie aurait *atteint son maximum,* me semblent dans la forme vides de sens, d'après ce qui précède, et, dans le fond, reviennent à supposer que l'*univers est un système fini.*

On sait, en effet, qu'après un certain temps de vie, tout système isolé observable atteint un état d'équilibre, c'est-à-dire meurt. Il peut paraître naturel d'affirmer qu'il en est toujours ainsi, et d'étendre ce résultat à l'univers, supposé fini.

Mais rien n'autorise cette dernière hypothèse. J'ajouterai, d'ailleurs, que, même si l'univers était fini, rien ne permettrait de conclure que, une fois en repos, il s'y maintiendrait indéfiniment. Si nous reprenons le point de vue de la théorie cinétique (n° 151), nous voyons que, même dans un cas aussi simple que celui d'une masse de gaz, il suffit d'attendre assez longtemps pour qu'il se produise spontanément dans la masse une perturbation aussi profonde que l'on veut, suivie nécessairement d'une période de retour à l'équilibre.

Ainsi, même dans l'hypothèse où il serait fini, l'univers passerait par des périodes de vie séparées par des intervalles de repos,

---

[1] *Gastheorie,* Livre I, n° 6.

ou mieux de vie très ralentie, intervalles relativement beauc plus longs (1).

Mais ce raisonnement suppose que les molécules et les ato sont des êtres morts, où ne se poursuit nulle évolution; si nous paraît peu vraisemblable, nous verrons décroître encor probabilité d'un arrêt, et même d'une interruption, dans la vi l'univers.

(1) Cf. BOLTZMANN, *Gastheorie*, 2e Partie, n° 90.

CHAPITRE VI.

LES CARACTÈRES DE L'ÉQUILIBRE STABLE.

184. **Caractères généraux de stabilité.** — Nous avons défini l'équilibre d'un système par la seule condition que le système, supposé isolé, conserve les mêmes propriétés (n° 140), et nous n'avons encore eu besoin d'établir aucune classification des états qui vérifient cette condition. Pourtant, et bien que, en toute rigueur, il y ait équilibre dans les deux cas, on renoncerait difficilement à établir une distinction prudente entre l'équilibre d'une masse de nitroglycérine et celui d'une masse d'eau. Il est évidemment du plus haut intérêt, au point de vue chimique, de savoir apprécier le degré de résistance qu'un état d'équilibre présente vis-à-vis de légères causes perturbatrices qu'il pourra être important, suivant les cas, de faire agir ou d'éliminer. C'est sur ce point que nous allons maintenant fixer notre attention.

Nous serons d'abord conduits à définir certains types d'équilibre dont nous connaissons tous déjà des exemples simples, fournis par l'observation familière de l'équilibre des corps pesants. Si, par exemple, on place un cône sur un plan horizontal, tout le monde établira une distinction nette entre l'équilibre du cône d'aplomb sur sa base (équilibre stable), l'équilibre du cône couché le long d'une de ses génératrices (équilibre indifférent) et l'équilibre du cône supposé debout sur sa pointe (équilibre instable). Quant aux équilibres apparents, ils pourront simuler l'une ou l'autre de ces trois formes : le cône, supposé plus dense que la poix, peut être placé sur de la poix, dans laquelle il s'enfoncera, mais avec une lenteur extrême.

Je rappelle qu'il est pratiquement impossible de décider en toute certitude si un équilibre est réel ou apparent (n° 146). Dans les

raisonnements qui vont suivre, les équilibres seront considérés comme réels; mais, bien entendu, les résultats ainsi établis seront applicables, avec une approximation plus ou moins haute, aux équilibres apparents.

Pour éprouver l'équilibre d'un corps pesant, on écarte un peu ce corps de sa position, après quoi l'on observe s'il y revient quand on l'abandonne à lui-même, ou si du moins il ne s'en écarte pas davantage. De même, dans le cas général d'un équilibre quelconque, on observera comment cet équilibre réagit à une variation très faible des conditions extérieures, par exemple à une petite variation de la température extérieure, ou encore on observera comment il réagit à une impulsion momentanée assujettie seulement à faire varier très peu l'énergie du système, comme il peut arriver, par exemple, pour une étincelle électrique.

Nous allons successivement envisager ces deux genres d'action.

LA STABILITÉ VIS-A-VIS DU FACTEUR TEMPÉRATURE.

185. Équilibres stables. — Nous pouvons toujours admettre que le système en équilibre n'est pas isolé thermiquement (n° 141), mais qu'il est plongé dans un thermostat de température convenable. Pour que l'équilibre subsiste, il faut que la température du thermostat reste absolument fixe; que se passe-t-il si elle varie un peu? Trois cas peuvent se présenter.

L'équilibre sera *stable* vis-à-vis du facteur température, si une faible variation de la température extérieure, maintenue pendant un temps fini, entraîne seulement un faible changement dans le système, et si, quand la température reprend sa valeur initiale, le système reprend aussitôt son premier état [1].

Le retour spontané du système à l'état dont on l'a écarté forme un caractère essentiel de l'équilibre stable.

186. Équilibres instables. — L'équilibre sera *instable* vis-à-vis du facteur température si une très petite variation de la température

[1] Bien entendu, on ne doit pas agir par ailleurs sur le système; si celui-ci n'est pas isolé relativement aux autres facteurs de transformation, on suppose que l'on ne change pas les valeurs de ces facteurs qui correspondent à l'état primitif.

extérieure, maintenue ou non pendant un temps fini, suffit à provoquer dans le système un changement notable qui l'amène en un état d'équilibre stable, au sens précédent, en sorte qu'on ne peut revenir à l'état primitif par une nouvelle variation très petite de la température extérieure. En particulier, si l'on rétablit les conditions primitives, on ne revient pas au premier état d'équilibre, mais on reste au contraire extrêmement près du second.

Un équilibre instable vis-à-vis du facteur température ne paraît d'ailleurs pas beaucoup plus facile à réaliser et à maintenir que l'équilibre d'un cône placé debout sur sa pointe. Il se produira toujours, en effet, si habilement qu'on s'y prenne, de petites variations dans la température extérieure, qui suffiront pour écarter définitivement le système de l'équilibre instable supposé un instant réalisé.

187. **Équilibres indifférents.** — Enfin, en songeant aux états d'équilibre que peut prendre, à pression et température données, un système de masse invariable formé d'eau et de vapeur d'eau, on comprendra facilement ce qu'est un *équilibre indifférent* vis-à-vis du facteur température. Un tel équilibre doit posséder les caractères suivants : une faible variation de la température extérieure, *prolongée pendant un temps fini,* suffit, comme dans le cas de l'équilibre instable, à provoquer un changement fini dans le système, sans retour à l'état initial quand la température reprend sa valeur initiale; mais, d'autre part, le deuxième état obtenu quand cette valeur est retrouvée n'est pas plus stable que le premier, et l'on peut s'en écarter de façon notable par le même procédé.(action d'une légère variation de température pendant un temps fini après lequel on rend à la température sa valeur initiale). En particulier, en renversant le signe du changement momentané de température et en choisissant convenablement sa durée d'action, on peut obtenir de nouveau le premier état qui apparaît bien ainsi comme n'étant ni plus ni moins stable que le deuxième. Ce deuxième état dépendait d'ailleurs de la durée pendant laquelle on avait laissé agir la première variation de température et, en particulier, différait infiniment peu du premier pour une durée d'action infiniment petite. On conçoit ainsi qu'en donnant à cette durée d'action une suite continue de valeurs, on peut définir une

suite continue d'états d'équilibre, tous également stables. Chacun de ces états est un état d'équilibre indifférent, vis-à-vis de la température.

On remarquera que les états qui sont les limites d'une telle suite d'équilibres ont ce caractère particulier d'apparaître comme stables si on les éprouve par des variations de température d'un certain sens, comme indifférents si on les éprouve par des variations de sens opposé.

J'ai donné comme exemple d'équilibre indifférent l'équilibre entre un liquide et sa vapeur. Plus généralement, chaque fois que le passage d'un système par une température déterminée s'accompagne d'un changement *notable et réversible* dans les propriétés du système, on pourra définir une suite continue d'équilibres indifférents, possédant les caractères qui viennent d'être indiqués.

188. **Sens dans lequel varie l'énergie interne le long d'une suite d'équilibres indifférents.** — Considérons une suite d'équilibres indifférents, possibles pour un système matériel donné, à une certaine température. Aucun d'eux n'est plus stable que les autres : de même, aucune des positions d'un cône couché le long d'une génératrice (n° 184) n'est plus stable que les autres. Mais un caractère nouveau se présente ici : les divers états comparés ne correspondent pas à la même énergie interne.

Le sens de la variation d'énergie est donné par le raisonnement suivant :

Considérons deux états A et B de la suite; l'un de ces états, soit B, peut être obtenu à partir de l'autre, en conséquence d'une élévation momentanée de la température extérieure. Il résulte de là que l'énergie interne du système est plus grande dans l'état B que dans l'état A. Pour le voir, il suffit de prouver que le changement AB a absorbé de la chaleur. Tel est le cas : si, en effet, l'élévation de la température extérieure pouvait provoquer un changement dégageant de la chaleur, il suffirait que cette élévation agît pendant une *durée infiniment petite* pour que le changement se produisît, le changement élémentaire provoqué sur un point élevant la température des points voisins, donc provoquant leur changement, et ainsi de proche en proche pour tout le système. L'équilibre primitif A serait donc instable, et non pas seulement indifférent.

Bref, de deux équilibres indifférents, appartenant à une même suite, c'est celui où l'énergie interne est la plus grande qui peut être obtenu à partir de l'autre par une élévation momentanée de la température extérieure.

Cette proposition entraîne des conséquences importantes. Elle nous permet d'affirmer, par exemple, que si deux variétés cristallines d'un corps sont stables, l'une au-dessus, l'autre au-dessous d'une certaine température, « la variété stable aux tempéra- » tures plus élevées est celle qui se produit avec absorption de » chaleur » (¹).

Cette même proposition peut encore s'énoncer comme il suit :

Une élévation momentanée dans la température du milieu extérieur à un système en équilibre indifférent a toujours pour effet d'accroître l'énergie du système.

189. Si nous nous rappelons que, dans le cas d'un équilibre stable, une élévation *momentanée* de la température extérieure n'est en définitive suivie d'aucun effet; si, d'autre part, nous admettons qu'alors une petite élévation *permanente* a pour effet d'accroître un peu l'énergie du système, nous pourrons énoncer la proposition suivante :

Une petite élévation, permanente ou momentanée, dans la température extérieure, ne peut jamais avoir comme effet définitif une diminution de l'énergie d'un système en équilibre, si cet équilibre n'est pas instable.

Ainsi l'effet définitif a le même sens que l'effet produit tout au début de la perturbation, lequel est forcément une absorption de chaleur.

C'est là un caractère important, dont nous affirmerons bientôt la généralité. Il n'est pas évident : le système, qui tout d'abord reçoit de l'énergie, pourrait de ce fait éprouver une transformation spontanée qui lui ferait rendre, et au delà, l'énergie reçue. De fait, cela arrivera si l'accroissement de température provoque une explosion; mais alors, précisément, l'équilibre serait instable.

(¹) Proposition découverte par M. Le Chatelier, *Équilibres chimiques*, p. 49.

[illegible] — Nous savons maintenant ce qu'on [illegible] immédiat d'une tempéra- [illegible] résister à l'action prolongée pen- [illegible] variation de température. De façon [illegible] n'ayant pas de sens précis, on [illegible] la température par laquelle on [illegible] à une certaine valeur finie qui, [illegible] de l'échelle centigrade. Mais, [illegible] sûreté, il pourra arriver que le [illegible] définitive, à la façon d'un ressort [illegible] tension, et qu'il ne reprenne pas [illegible] température reprend sa valeur primitive. [illegible] d'oxygène et d'hydrogène, sup- [illegible] atmosphérique. Au voisinage de la [illegible] équilibre est stable, mais si l'on chauffe [illegible] une détonation se produit et il se [illegible] pas quand on retrouve les condi-

[illegible] AUTRES FACTEURS PHYSIQUES D'ACTION.

[illegible] **instables, ou indifférents, vis-à-vis de la** [illegible] la pression intervient comme facteur [illegible] amené à répéter ce qui vient d'être

[illegible] vis-à-vis du facteur pression, si l'action [illegible] variation de la pression extérieure, suivie [illegible] initiale, laisse en définitive le système [illegible] dans le cas des variations de tempéra- [illegible] stabilité (certains corps détonent par [illegible]

[illegible] vis-à-vis du facteur pression si une va-

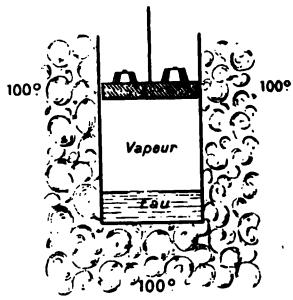
[illegible] ce phénomène a d'ailleurs montré qu'il n'existe [illegible] au-dessus de laquelle l'équilibre est instable et [illegible] en sorte qu'il est assez vraisemblable que, [illegible] la combinaison extrêmement lente des deux [illegible] apparent.

riation momentanée de la pression extérieure entraîne une variation finie avec formation d'un équilibre stable. L'instabilité paraît d'ailleurs irréalisable aussi bien vis-à-vis du facteur pression que vis-à-vis du facteur température, car de petites variations de la pression extérieure sont inévitables. De façon plus générale, un équilibre *pratiquement réalisable* peut bien être instable au regard d'une variation finie de l'un des facteurs physiques de trnasformation, car on pourra éviter cette variation, mais il ne peut être instable au regard d'une variation infiniment petite, parce qu'une telle variation ne pourra jamais être évitée.

Enfin, l'équilibre sera indifférent vis-à-vis du facteur pression si une variation momentanée de ce facteur provoque un changement fini, mais sans que l'état final soit plus stable que l'état initial.

Les *trépidations* inévitables dans la pression et la température ont une conséquence intéressante en ce qui regarde les équilibres indifférents (¹). Considérons par exemple un système formé d'eau liquide et de vapeur d'eau placé sous la pression de 1^{atm} dans un thermostat à 100°. Si la température et la pression restaient

Fig. 33.



rigoureusement fixes, rien ne se produirait, mais cette fixité parfaite est impossible et, si bien qu'on s'efforce de régler la température et la pression, on verra le système prendre en un temps suffisamment long tous les états d'équilibre indifférent pour lesquels la masse donnée d'eau est partagée en liquide et vapeur.

(¹) On généraliserait sans peine au cas d'équilibres indifférents par rapport à d'autres facteurs.

De même, si l'on plaçait une bille très polie dans une rigole également polie, et maintenue aussi exactement que possible dans la position horizontale, on verrait, en conséquence de trépidations inévitables, la bille rouler sans cesse d'un mouvement très lent et prendre toutes les positions possibles dans la rigole.

On verrait sans peine, raisonnant comme j'ai fait dans le cas de la température (n° 188), que, si l'on peut passer, par un accroissement momentané de pression, d'un équilibre indifférent A à un équilibre indifférent B, l'énergie interne du système est plus grande dans ce deuxième état.

Et, par suite, modifiant l'énoncé de manière à y comprendre les équilibres stables :

Un petit accroissement, permanent ou momentané, de la pression extérieure ne peut jamais avoir pour effet définitif une diminution de l'énergie d'un système en équilibre, si cet équilibre n'est pas instable.

192. **Un principe de stabilité.** — Ici encore, le changement définitif est de même sens que le changement différentiel qui suit immédiatement l'excitation. J'admettrai que ce caractère est général, et j'énoncerai le principe suivant :

Une variation de l'un des facteurs qui interviennent dans un équilibre stable ou indifférent ne peut avoir pour effet définitif un changement dont le sens soit contraire à celui du changement infiniment petit qui marque le début de la perturbation.

Cet énoncé me paraît avoir même contenu que l'énoncé donné par M. Le Chatelier à ce qu'il a nommé le « principe d'opposition de la réaction à l'action », énoncé que voici :

Tout système en équilibre éprouve, du fait de la variation d'un seul des facteurs qui maintiennent cet équilibre, une transformation dans un sens tel que, SI ELLE SE PRODUISAIT SEULE, *elle amènerait une variation de signe contraire du facteur considéré.* (*Équilibres chimiques*, p. 48.)

Quelques services qu'ait pu rendre cet énoncé, il ne me semble

is parfaitement clair, parce que la transformation considérée ne eut pas « se produire seule » (¹).

193. **Actions de la lumière.** — On définira la stabilité vis-à-vis lu facteur force électromotrice, exactement comme l'on vient de faire pour la température et la pression, et il ne paraît pas nécessaire de répéter des considérations entièrement semblables. Mais il est intéressant de discuter l'*influence des radiations*.

On sait que certains systèmes en équilibre éprouvent, quand on les soumet à l'action de lumières déterminées, visibles ou invisibles, un changement profond qui ne disparaît pas quand on cesse d'éclairer le système : il y avait instabilité vis-à-vis de ces lumières. Tel est le cas d'un mélange d'hydrogène et de chlore, stable à l'obscurité, mais qu'un rayon de lumière solaire fait détoner. Et de même on pourra définir l'instabilité vis-à-vis des rayons X, des rayons cathodiques et de l'effluve électrique.

En y réfléchissant, ce genre d'instabilité, tout au moins en ce qui concerne les actions de la lumière, ne paraît pas essentiellement différent de l'instabilité que présente, vis-à-vis d'une forte variation de température, un mélange d'oxygène et d'hydrogène. Il semble, en effet, résulter de recherches récentes sur le rayonnement des corps que, à toute température, chaque longueur d'onde est représentée dans l'équilibre de radiations qui se réalise dans l'éther au voisinage d'un système matériel en équilibre.

Éclairer le système, c'est donc augmenter beaucoup l'intensité pour une ou plusieurs de ces longueurs d'onde, et, comme lorsqu'il s'agit de changements dans la température, on peut ainsi dépasser la région des valeurs qui correspondent à un équilibre stable.

194. **Actions chimiques.** — En éprouvant un équilibre vis-à-vis des différents facteurs physiques de transformation, nous avons implicitement admis qu'il reste isolé chimiquement, c'est-à-dire

(¹) On ne gagne pas en clarté en disant que la transformation *tend* à faire éprouver une variation de signe contraire au facteur considéré (*Équilibres chimiques*, p. 210). Il n'est que juste d'ajouter que M. Le Chatelier sut grouper, autour de l'énoncé qui vient d'être rappelé, un grand nombre de résultats importants dont beaucoup lui sont dus. C'est, au fond, dans ce groupement de résultats démontrés analogues que consiste la découverte du principe.

enfermé dans une ence inteinaltérable qui ne laisse ni entrer ni sortir de matière. Pour éprouver la stabilité de l'équilibre au regard d'une *action chimique,* nous devons lever cette restriction et supposer le système en contact avec des corps qui maintiennent l'équilibre tant que leur *composition* reste fixe, mais qui peuvent faire varier le système aussitôt que cette composition varie un peu, et quand même il ne se produirait aucune variation ni dans la pression, ni dans la température, ni dans aucun des facteurs physiques dont l'action vient d'être envisagée. Par exemple, de l'eau bromée peut se maintenir en équilibre dans une enceinte de verre qui l'isole chimiquement, mais elle peut également subsister sans modification au contact d'une solution de brome dans du chloroforme. Et, de même qu'une variation de température extérieure fait toujours varier un système en équilibre, de même une variation dans la composition de la solution extérieure fait varier la solution d'abord considérée.

Comme dans les cas précédents, il y aura stabilité si l'action momentanée d'un léger changement du milieu extérieur, suivie d'un retour aux conditions initiales, laisse en définitive le système donné dans l'état primitif; il y aura équilibre indifférent si cette action peut laisser le système dans un état différent du premier, mais ni plus ni moins stable que lui; il y aura instabilité si cette action laisse le système dans un état stable et différent de l'état primitif. Ce dernier cas pourra, comme pour les facteurs physiques de transformation, présenter un intérêt théorique, mais sera pratiquement irréalisable.

Les indications ainsi données quant aux actions chimiques se préciseront d'elles-mêmes, quand nous aurons défini ce qu'il faut entendre par composant d'un système homogène, et par potentiel chimique du composant dans ce système.

195. Actions catalytiques. — Reste enfin un mode d'épreuve des équilibres, peut-être le plus riche en résultats intéressants, et qui est un peu, relativement au précédent, ce qu'un brusque échauffement local (étincelle) ou une brusque illumination sont relativement aux facteurs température et intensité lumineuse.

On peut éprouver l'équilibre en mettant le système étudié pendant un temps fini au contact d'une substance arbitrairement

choisie. Mais, de même que l'échauffement local ou l'illumination devaient peu modifier l'énergie du système, on assujettit ce contact à modifier très peu la masse du système, comme il arrivera toujours si l'on emploie une masse extrêmement petite du réactif essayé.

Le plus souvent alors il ne se produit rien : l'équilibre est stable vis-à-vis de ce réactif. Mais, parfois, malgré la petitesse de la masse étrangère introduite, un changement profond se produit : l'équilibre est instable au regard du contact essayé. Il ne pourra d'ailleurs pas arriver qu'au prix d'une autre action étrangère infiniment petite on rétablisse l'état d'équilibre primitif, car cela serait contraire au principe d'évolution (n° 148). Aussi pourra-t-on dire que le second état est plus stable que le premier.

Ces actions de contact, qui sont probablement, en raison de leur variété indéfinie, le moyen le plus sûr que l'on ait pour éprouver le degré de stabilité d'un système, sont dites *actions catalytiques*. Un des exemples les plus simples que l'on en puisse donner est la cristallisation d'un liquide surfondu, et jusqu'alors en équilibre, après contact avec un germe cristallin approprié. L'action du platine pulvérulent sur un mélange d'oxygène et d'hydrogène dont il provoque la combinaison, nous en donne un second exemple. Enfin je me borne ici à faire allusion aux actions si variées que provoquent les *diastases*.

*
* *

RECHERCHE D'UN CRITERIUM DE STABILITÉ.

196. **Rôle des liaisons.** — Il résulte de ce qui précède, et, en particulier, de la possibilité d'actions catalytiques encore inconnues, qu'on ne peut jamais être sûr qu'un équilibre est absolument stable, c'est-à-dire qu'il subsistera, quelle que soit l'action par laquelle on l'éprouve, au sens qu'on vient d'expliquer longuement. Mais on peut à l'avance fixer certaines conditions, jouant le rôle que les *liaisons* jouent dans la Mécanique rationnelle, de manière à simplifier beaucoup la recherche d'un équilibre de stabilité maxima. C'est ainsi qu'on pourra, si un tube fermé par un robinet permet de faire communiquer un récipient plein de gaz chlorhydrique avec

un récipient plein de gaz ammoniac, s'assujettir à ne pas tourner le robinet, et déclarer le système considéré en équilibre stable, vis-à-vis de toute épreuve *compatible avec les liaisons*. Le plus souvent, au reste, les conditions que l'on s'impose ainsi apparaîtront de manière assez évidente pour qu'il n'y ait pas lieu de les signaler. Si l'on cherche, par exemple, l'équilibre de stabilité maxima pour un système enfermé dans un tube de verre scellé, il sera superflu d'ajouter qu'on ne doit pas ouvrir le tube, même pendant un instant.

On conçoit qu'il y ait plusieurs moyens de reconnaître si, dans les conditions imposées à l'expérience, la stabilité d'un équilibre est maxima, ou, plus brièvement, plusieurs *criteriums* de stabilité. On doit à Gibbs d'en avoir, en effet, indiqué plusieurs [1], qui ont déjà rendu de très grands services dans la théorie des équilibres, et, par contre-coup, dans leur étude expérimentale. Les différents criteriums imaginés par Gibbs sont d'ailleurs équivalents, au point de vue mathématique. Aussi je me bornerai à donner ceux dont l'introduction rationnelle est le plus facile, qui se trouvent en même temps être ceux dont l'application est le plus commode.

197. Certaines fonctions vont en décroissant quand le système évolue à température extérieure fixée. — Rappelons-nous que si l'on nomme $\mathfrak{T}_{OM}$ le travail extérieur le long d'une transformation réelle monotherme amenant le système de l'état d'équilibre O à l'état d'équilibre M, et ψ_{OM} l'accroissement correspondant de l'énergie utilisable, on doit avoir (nos 157 et 160)

$$\mathfrak{T}_{OM} < -\psi_{OM}$$

ou bien

$$\mathfrak{T}_{OM} + \psi_{OM} < 0,$$

le premier membre tendant d'ailleurs vers zéro dans le cas où la transformation réelle considérée tend vers une transformation réversible, et seulement alors.

Plusieurs conséquences importantes résultent de cette inégalité :

I. Il se peut que le travail extérieur soit forcément nul pour

---

[1] W. Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances* (*Transact. Connecticut Acad.*, 1875-1878).

toute transformation compatible avec les conditions qu'on sait imposées à l'expérience : il en sera ainsi pour un système isolé mécaniquement [1], par exemple au moyen de la bombe calorimétrique de Berthelot.

L'inégalité précédente devient alors

$$\psi_{OM} \leqq 0.$$

L'égalité correspondant seulement au cas où une transformation réversible isotherme *à travail extérieur nul* permet de passer de O en M [2].

En d'autres termes :

Quand un système subit une transformation monotherme à travail extérieur nul, son énergie utilisable ne croît jamais, et généralement décroît.

II. Il se peut que la transformation considérée soit effectuée à pression constante, comme cela se présente naturellement pour un grand nombre de réactions effectuées sous la pression atmosphérique.

Le travail extérieur est alors

$$\tau_{OM} = \int p\,dv = p\int_0^M dv = p(v_M - v_0) = [pv]_{OM},$$

et l'on doit avoir

$$[pv + \psi]_{OM} \leqq 0.$$

Désignons par ζ (notation de Gibbs) la fonction $(pv + \psi)$:

$$\zeta = pv + \psi,$$

l'inégalité précédente s'écrit

$$\zeta_{OM} \leqq 0,$$

l'égalité correspondant seulement au cas où une transformation réversible isotherme à pression constante permet de passer de O en M.

---

[1] Il va de soi que les travaux électriques sont supposés exclus aussi bien que les travaux mécaniques.

[2] Il est intéressant de noter qu'en ce cas aucune transformation *réelle* monotherme et à travail extérieur nul ne permet le passage de O en M, car son existence impliquerait $\psi_{OM} < 0$. Or ψ_{OM} ne peut être à la fois négatif et nul.

En d'autres termes :

Quand un système subit une transformation monotherme à pression constante, la fonction ζ relative au système ne croît jamais, et généralement décroît.

III. Plus généralement [1], si les conditions imposées à l'expérience sont telles que le travail extérieur $\bar{\tau}_{OM}$ dépende seulement de l'état initial et de l'état final, et, par suite, soit une fonction Ω_{OM} de l'état final, alors la fonction

$$\Phi_{OM} = (\Omega + \psi)_{OM}$$

possédera, dans ces conditions d'expériences, la propriété de n'être jamais augmentée par aucune transformation, et, hors le cas de transformation réversible, d'être diminuée.

198. **Premier critérium de stabilité.** — Considérons un système isolé mécaniquement [2] et se trouvant dans un état O d'équilibre. Supposons qu'un autre état M d'équilibre soit possible pour le même système dans les conditions données. Discutons la possibilité d'un passage spontané de l'état O dans l'état M, soit en suite d'une très petite variation dans la température extérieure, soit en suite d'une impulsion étrangère infiniment petite (étincelle, action catalytique, etc.).

Plusieurs cas sont à distinguer.

a. Si ce passage spontané pouvait se produire, et, par suite, si l'état O était moins stable que l'état M, le travail extérieur étant nul, l'énergie utilisable ne pourrait que décroître, et l'on aurait

$$\psi_{OM} \leqq 0.$$

Si donc on sait que, au contraire,

$$\psi_{OM} > 0,$$

on peut être assuré que le système ne quittera pas l'état O pour prendre l'état M.

---

(1) Cette remarque est due à M. Duhem.
(2) Et, s'il est nécessaire, électriquement.

S'il en est ainsi pour chaque état d'équilibre autre que l'état O, c'est-à-dire si l'énergie utilisable a en O sa plus petite valeur possible, on sera tout à fait certain que cet équilibre O persistera : la stabilité de l'équilibre est maxima. On peut, d'ailleurs, si on le veut, isoler le système étudié : cela ne pourra porter atteinte à la stabilité de l'équilibre.

Nous connaissons donc une condition suffisante de stabilité maxima, et nous pourrons dire :

Il suffit, pour qu'on soit assuré de la stabilité de l'équilibre d'un système assujetti à ne fournir et à ne recevoir aucun travail, que, dans cet état d'équilibre, l'énergie utilisable du système soit minimum.

b. Supposons maintenant que ψ_{OM}, sans être jamais négatif, dans les conditions imposées à l'expérience, soit nul pour un ou plusieurs états M. En ce cas, le passage spontané de O à M n'implique pas contradiction, pas plus, d'ailleurs, que le passage inverse de M en O. Ces deux passages seront possibles, et il y aura, entre O et M, une chaîne d'équilibres indifférents, s'il existe entre O et M une transformation réversible isotherme *à travail extérieur nul*. L'équilibre O peut donc être indifférent; il ne me semble pas qu'il le soit nécessairement.

c. En troisième lieu, supposons que ψ_{OM} soit négatif pour un ou plusieurs états M. En ce cas, le passage spontané de O en M n'implique pas contradiction, mais le passage inverse est sûrement impossible. L'équilibre O sera donc *probablement* instable vis-à-vis de quelque moyen d'action permis par les conditions d'expériences.

Nous n'aurions pas l'hésitation exprimée par le mot *probablement* si nous étions assurés que, étant donnés deux états d'équilibre O et M, il existe toujours un moyen de comparer leur stabilité, c'est-à-dire de faire passer le système de l'un de ces états à l'autre, en respectant la condition imposée au système de ne fournir et de ne recevoir aucun travail extérieur. Cette hypothèse paraît très plausible; on voit que, si elle se trouvait erronée, l'existence possible de l'état M n'impliquerait aucun danger pour la stabilité de l'équilibre en O.

Nous considérerons seulement les équilibres M tels qu'on puisse

passer à travail extérieur nul, soit de O à M, soit de M à O. Dès lors, si ψ_{OM} est négatif pour un état M, l'équilibre primitif est instable, ou mieux n'est pas le plus stable possible. Tel sera, par exemple, un liquide en état de surfusion.

On a fait, quant au signe de ψ_{OM}, toutes les hypothèses possibles; chacune a conduit à un résultat différent, les réciproques sont donc vraies (¹) et nous dirons :

a'. Si l'équilibre O est le plus stable possible, à coup sûr l'énergie utilisable y est minimum; on a

$$\psi_{OM} > 0,$$

quel que soit M.

b'. Si l'équilibre en O n'est moins stable qu'aucun autre équilibre M possible, mais pas plus stable que certains, on a

$$\psi_{OM} \geqq 0.$$

c'. Si l'équilibre en O est instable, ou moins stable que certains équilibres M, on a, pour ces états M,

$$\psi_{OM} < 0.$$

En résumé, et convenant toujours de comparer à l'état O seulement des états M tels que le passage à travail extérieur nul soit possible dans un sens ou dans l'autre, nous pourrons dire :

Il faut et il suffit, pour la stabilité de l'équilibre d'un système assujetti à ne fournir et à ne recevoir aucun travail, que l'énergie utilisable du système soit minimum.

Ainsi l'étude de la fonction ψ nous a bien fourni un critérium de stabilité qui, valable pour un système isolé mécaniquement, est *a fortiori* valable pour un système complètement isolé.

199. Potentiel thermodynamique. — En étudiant le cas d'un système de masses agissant réciproquement les unes sur les autres, nous avons vu (n° 119) que le système est en équilibre si toute déformation compatible avec les liaisons est accompagnée d'un ac-

(¹) Proposition bien connue en Logique.

croissement d'énergie potentielle, c'est-à-dire si l'énergie potentielle est minimum. Nous n'avons pas démontré, mais on démontre (théorème de Lejeune-Dirichlet) qu'alors l'équilibre est stable.

Il semble que ce soit précisément en cherchant à généraliser cette proposition que Gibbs est arrivé à énoncer celle qui précède; en tout cas, l'analogie est évidente et permet de dire, comme l'a proposé M. Duhem, que l'énergie utilisable est un *potentiel thermodynamique* (¹).

200. **Autre critérium de stabilité.** — Sans qu'il soit nécessaire de reprendre en détail des raisonnements tout à fait analogues à ceux qui précèdent, on voit immédiatement que, toute réaction isotherme à pression constante entraînant une diminution de la fonction $\zeta = pv + \psi$ (n° 196), cette fonction ζ pourra jouer le rôle de potentiel thermodynamique. On sera ainsi conduit à dire :

Il faut et il suffit, pour la stabilité de l'équilibre d'un système assujetti à évoluer sous pression fixée, que la fonction ζ du système soit minimum dans l'état d'équilibre considéré, en sorte que, pour toute transformation compatible avec les liaisons, on ait

$$\zeta_{OM} > 0.$$

Le cas de $\zeta_{OM} = 0$ correspondrait à une chaîne d'équilibres indifférents reliant l'état O à l'état M (n° 187).

La fonction ζ a été appelée par M. Duhem : *potentiel thermodynamique à pression constante,* et la fonction ψ : *potentiel thermodynamique à volume constant.* Ces deux fonctions sont reliées à l'entropie et à l'énergie du système par les relations

$$\psi = U - ST \qquad (\text{n° } 179)$$

et

$$\zeta = pv + U - ST.$$

(¹) A y regarder de près, il y a même autre chose qu'analogie, et le théorème établi en Mécanique pourrait en un sens être considéré comme un cas particulier du théorème de Gibbs. Il garde cependant un intérêt distinct, car il se présente dans la mécanique des champs de force une singularité qui ne se rencontre nulle part ailleurs, et que j'ai déjà signalée en discutant l'énoncé du principe d'évolution, je veux dire la possibilité d'osciller indéfiniment autour d'une position d'équilibre. Aussi l'équilibre stable n'est-il pas alors caractérisé par le fait qu'il résiste à une faible impulsion, mais par le fait que, dans les oscillations qui suivent une légère impulsion, le système s'écarte très peu de l'état initial.

201. Critérium pratique de stabilité. — D'un point de vue théorique et rigoureux, le problème de la recherche d'un critérium de stabilité se trouve résolu dès lors que ce problème est ramené à l'étude d'une fonction de l'état du système, telle que ψ ou ζ. Mais, pour pouvoir effectivement prédire qu'une certaine réaction aura ou n'aura pas lieu, la connaissance numérique, et non plus seulement la définition logique des fonctions ψ ou ζ, deviendrait nécessaire. Or les données numériques actuellement accumulées ne permettent qu'en un très petit nombre de cas de calculer l'une ou l'autre de ces fonctions.

En attendant que cette lacune soit comblée, on doit, le plus souvent, s'estimer heureux de se laisser guider par une règle assez improprement nommée *principe du travail maximum,* que l'on doit aux efforts de Thomsen et de Berthelot.

Thomsen (1854) observa que, *le plus souvent, une réaction chimique est accompagnée d'un dégagement de chaleur* (1), et en tira déjà certaines prévisions quant au sens probable de diverses réactions. Berthelot (1864) retrouva indépendamment cette règle, en montra la portée par de multiples découvertes et tenta de préciser les conditions dans lesquelles elle reste applicable. Mais l'énoncé trop général et d'ailleurs obscur qu'il proposa d'abord (2) souleva bientôt de violentes polémiques, et dut être restreint et précisé. Suivant les idées auxquelles Berthelot lui-même s'est en définitive arrêté (3), la loi du *travail maximum* ne prétend plus dominer la Mécanique chimique tout entière; elle conduit à des conséquences qui, jamais certaines, sont d'autant moins sûres que la température est plus élevée; cependant, elle reste encore précieuse, et, je le répète, elle forme actuellement le seul critérium pratique de stabilité. On peut l'exprimer de la manière suivante :

Si un système de corps solides, primitivement en équilibre, subit une transformation monotherme à travail extérieur con-

---

(1) Il me paraît impossible de dégager quelque chose de plus net des considérations dues à Thomsen, en tenant compte des exceptions que lui-même signale.

(2) « Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère *tend* vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur. »

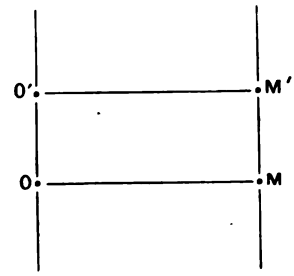
(3) BERTHELOT, *Thermochimie,* p. 10. Paris, 1897.

stamment nul, à la fin de laquelle il se retrouve encore sous forme solide, on peut considérer comme très probable que son énergie a diminué, ou, si l'on préfère, qu'il a dégagé de la chaleur (¹). *Le système sera donc en équilibre stable si, dans les conditions imposées aux transformations possibles, son énergie est minimum.*

202. Justification. — Loin que cette règle soit en opposition avec les principes de la Thermodynamique, on pourrait y être conduit en appliquant ces principes au cas des corps solides.

Soient O et M (*fig.* 34) l'état initial et l'état final du système étudié, tous les deux solides et de même température T. Échauffons (ou refroidissons) le système à travail extérieur nul à partir

Fig. 34.



de l'état O. Nous atteindrons ainsi, par exemple, un état O' de température T'. Procédant de même à partir de l'état M, nous atteindrons un état M' aussi à la température T'.

On a évidemment

$$U_{OM} = U_{OO'} + U_{O'M'} + U_{M'M}.$$

D'autre part, des recherches principalement dues à Kopp, et dont l'exposé viendra plus tard, ont établi le résultat suivant : si, à une température T, un même système matériel peut prendre différents états pour chacun desquels il est formé de corps solides, l'énergie absorbée quand le système pris dans l'un de ces états passe à la température T', en restant solide et sans travail extérieur, est approximativement indépendante de l'état choisi.

(¹) Les deux propositions sont équivalentes, puisque le travail extérieur est nul.

De là résulte

$$U_{OO'} + U_{M'M} = 0 \text{ (1)}$$

et, par suite,

$$U_{OM} = U_{O'M'} = \ldots = \text{const.}$$

En d'autres termes, la quantité de chaleur dégagée pendant une réaction monotherme qui amène à travail extérieur nul un système d'un état solide à un autre état solide est sensiblement indépendante de la température du thermostat où se produit la réaction (Berthelot).

D'autre part, on a démontré (n° 174) :

$$\psi_{OM} = U_{OM} + T\frac{d\psi}{dT};$$

U_{OM} étant ici une constante, cette équation s'intègre immédiatement (2) et donne

$$\psi_{OM} = U + cT,$$

c étant une constante, ainsi que U.

Comme on sait, d'autre part, que

$$\psi = U - ST,$$

il s'ensuit que la variation d'entropie dans les conditions données est indépendante de la température.

Enfin, puisque la transformation OM se fait à travail extérieur nul, elle doit faire décroître l'énergie utilisable, et l'on doit avoir

$$\psi_{OM} < 0$$

et, par suite,

$$U - ST < 0,$$

U et S étant ici indépendants de la température.

---

(1) Notons que c'est en définitive sur cette identité (T' doit pouvoir, en particulier, prendre toutes valeurs inférieures à T) que s'appuie le raisonnement qui suit. Si donc elle était vérifiée pour certains systèmes non solides (ce qui est possible) le principe de Berthelot s'appliquerait à ces systèmes, tout au moins, comme on va voir, au-dessous d'une certaine température.

(2) Cela revient à intégrer l'équation

$$y = x\frac{dy}{dx} \quad \text{ou} \quad \frac{dx}{x} = \frac{dy}{y}$$

(en posant $\psi - U = y$; $T = x$).

Il est dès lors bien certain que, au-dessous d'une certaine température, le signe de U l'emportera, et que l'expression précédente ne pourra être négative que si U est négatif. En d'autres termes, au-dessous d'une certaine température, qui dépendra du système étudié, et qui peut fort bien être élevée, la réaction se fera dans le sens où l'énergie décroît : la règle de Berthelot sera dès lors vérifiée [1].

Mais cette démonstration ne suffit pas à expliquer le succès presque constant des prévisions que suggère cette règle au voisinage de la température ordinaire. Il faut, de plus, admettre, sans que j'en voie, cette fois, aucune démonstration, ou que S est petit vis-à-vis de U, ou, si cette variation S d'entropie est grande, qu'elle est de signe contraire à U. Dans ce dernier cas (U — ST) aurait forcément le même signe que U, et la règle de Berthelot se présenterait comme une conséquence nécessaire de la théorie de Gibbs.

---

[1] Le fait que les chaleurs de réaction ne sont pas données immédiatement par l'expérience comme rapportées à l'état solide ne gêne guère dans l'application de cette règle. On conçoit, en effet, que ces chaleurs puissent être calculées en tenant compte des chaleurs absorbées par les changements d'état physique des corps.

CHAPITRE VII.

CORPS PURS ET LOIS DES COMBINAISONS.

203. Jusqu'à présent, nous n'avons fait aucune hypothèse sur la structure des systèmes matériels auxquels s'appliquaient nos raisonnements. Pour atteindre à de nouveaux résultats, nous allons diminuer un peu cette extrême indétermination.

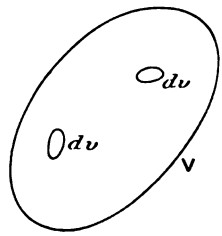
Il peut arriver que le système matériel étudié possède les mêmes propriétés en tout point de son étendue; on dit alors qu'il est formé par une substance *homogène :* tel pourra être le cas pour l'eau d'une source ou le suc d'une plante.

Mais, le plus souvent, les objets qui s'offrent à l'observation contiennent des parties dont les propriétés sont différentes; on dit alors qu'ils sont *hétérogènes :* tel sera le cas pour la terre végétale, ou pour un organisme vivant.

Nous allons préciser un peu ces notions.

204. Ce qu'on entend par « matière homogène ». — En un langage rigoureux, on dira que la matière qui occupe un certain volume V est *homogène* et *isotrope* si les propriétés de l'élément de

Fig. 35.



matière qu'enferme un volume dv de forme arbitrairement fixée restent rigoureusement indépendantes de la position et de l'orien-

tation de cet élément supposé toujours intérieur au volume V. Si les propriétés de cet élément de matière, encore indépendantes de sa position tant que son orientation reste fixe, sont susceptibles de varier lorsque cette orientation varie, la matière qui occupe le volume V est dite *homogène* et *anisotrope*.

Nous sommes, d'ailleurs, bien forcés d'avouer que, en toute rigueur, on ne peut jamais être sûr de l'homogénéité d'une matière déterminée. Cela résulte immédiatement du fait que nos sens, même aidés par des instruments, ne peuvent jamais percevoir des détails inférieurs à un certain degré de petitesse. Notre vue, par exemple, ne peut distinguer dans un objet des détails plus petits que le dixième de millimètre; nous n'en concluons pas, cependant, que ces détails n'existent pas et nous ne serons pas très surpris si une matière, qui paraissait homogène à la simple vue, se révèle comme franchement hétérogène, dès qu'on l'examine au microscope. Tel est le cas pour le lait ou pour le sang. Dans ces deux exemples, l'incertitude est aisément levée; on pourrait en trouver d'autres qui nous embarrasseraient davantage ([1]).

Enfin, bien qu'en un grand nombre de cas, pour l'eau, pour l'or, par exemple, on n'aperçoive aucun indice d'hétérogénéité, si loin qu'on sache pousser le grossissement, il n'y a pas de moyen de démontrer qu'il en serait ainsi pour des grossissements encore plus forts. Par le fait, chaque fois que nous utiliserons les hypothèses moléculaires, nous admettrons du même coup qu'il n'y a pas, en définitive, de matière rigoureusement homogène.

Nous ne serons pas plus arrêtés par là dans nos raisonnements que nous ne l'avons été par cette constatation qu'il est impossible de décider si un équilibre est apparent ou réel; nous en serons quittes pour nous rappeler qu'on n'a jamais le droit de dire qu'un corps est homogène de façon absolue, mais seulement qu'il est homogène au regard de tel ou tel moyen d'investigation.

205. Ce qu'on entend par « phase » et par « corps ». — Supposons que deux régions de l'espace, V et V′, soient emplies d'une matière homogène, identique pour ces deux volumes (à une rota-

---

([1]) Tel est le cas pour celles des solutions colloïdales, probablement hétérogènes, qui manifestent le phénomène du *bleu de Tyndall*.

tion près, dans le cas d'anisotropie). Gibbs a proposé de dire que ces deux masses de matière appartiennent à une même PHASE, et l'expression a été adoptée. Considérons, par exemple, une enceinte qui contient une solution saturée de sel marin avec du sel en excès; les différents cristaux de sel forment différents *échantillons* d'une même phase, la solution définit une seconde phase, et la vapeur une troisième.

Il faut bien observer que la notion de phase est exclusive de l'idée d'une masse déterminée, en sorte que par exemple 1^l ou 1000^l d'une certaine solution forment simplement deux échantillons différents de la même phase.

Étant considérée une phase supposée chimiquement isolée, on peut le plus souvent faire varier entre des limites assez étendues sa pression ou sa température sans que la matière étudiée cesse d'être homogène. Toutes ces phases, que l'on peut ainsi obtenir avec la matière de la première phase par des variations continues des facteurs d'action, sont, par définition, des états différents *d'un même corps*.

206. Les systèmes hétérogènes. — Quand le système étudié se trouve hétérogène, on peut chercher à le décomposer en parties séparément homogènes, que l'on pourra ensuite grouper par phases.

Cette décomposition est immédiate en certains cas où le système est formé d'un nombre fini de parties homogènes, séparées par des surfaces de discontinuité, comme pour la neige en fusion, qui contient seulement deux phases : des cristaux de glace et de l'eau. De tels systèmes offrent un grand intérêt, comme nous le verrons bientôt.

Ils ne forment pourtant, dans l'immense variété des systèmes réalisables, qu'un groupe très particulier, et, le plus souvent, on ne peut décomposer un système en un nombre fini de parties homogènes. Mais, de même qu'on peut généralement décomposer une courbe en éléments assez petits pour qu'ils puissent être regardés comme rectilignes, de même on peut, en général, décomposer un système en parties assez petites pour que chacune puisse être regardée comme homogène. Tel sera le cas pour un fluide très compressible, soumis à l'influence de la pesanteur.

Toutefois, c'est faire une hypothèse que d'admettre qu'il en est toujours ainsi [1]. En d'autres termes, si l'on considère un corps hétérogène, il se pourrait que, quel que fût le grossissement auquel on examinât une de ses parties, cette partie apparût toujours hétérogène. Dans l'état actuel, cela pourrait arriver, par exemple, pour la matière vivante, où chaque perfectionnement du microscope a fait percevoir de nouveaux détails. Il est possible, il est même probable qu'on aboutirait, en continuant de la sorte, à une décomposition en corps pratiquement homogènes : cela n'est pas certain, et nous pouvons concevoir, admettant de nouveau pour un instant l'hypothèse d'une structure moléculaire, qu'on atteigne la molécule avant d'observer l'homogénéité, même approximative. Au surplus, cette incertitude ne nous gênera pas, car nous nous occuperons uniquement de systèmes sûrement décomposables en parties homogènes.

* * *

DÉFINITION EXPÉRIMENTALE DES CORPS PURS.

207. L'épreuve du fractionnement. — Limitons-nous d'abord au cas d'une seule masse homogène, d'une seule phase, supposée en équilibre. En examinant la façon dont se comporte cette phase quand on s'écarte un peu des conditions de l'équilibre, nous allons être conduits à distinguer un groupe important de phases remarquables.

---

[1] D'ailleurs, c'est tout aussi bien faire une hypothèse que d'admettre qu'en chaque point d'une courbe chargée de représenter un phénomène quelconque il existe une tangente *bien définie*, et indépendante du *grossissement* auquel on examine cette courbe. Un exemple très simple fera comprendre la nature de cette indétermination, qui tient, au fond, à ce qu'il n'existe pas, en toute rigueur, de points ni de lignes, mais des taches et des bandes. Imaginons qu'on trace, à des échelles très différentes, une série de cartes du littoral de la Bretagne. Un grain de sable déterminé de ce littoral sera représenté sur chacun de ces tracés par un point, et, par ce point, on pourra mener une tangente à la courbe qui représente le littoral. Mais la direction de la tangente dépendra absolument de l'échelle adoptée. En développant de façon convenable ces considérations qui peuvent intervenir en différentes théories physiques, on se trouverait peut-être logiquement conduit à utiliser ces fonctions, qui sont continues, et pourtant n'admettent pas de dérivée, qui sont généralement regardées comme de simples jeux d'esprit sans applications possibles.

Précisons : si l'on change un peu les conditions dans lesquelles se trouve la phase si, par exemple, on change un peu la température ou la pression extérieures, il se produit une perturbation pendant laquelle le corps cesse d'être homogène. Donc, avant que l'équilibre soit rétabli, on pourra toujours, par le moyen de vannes ou de robinets, séparer le corps en deux fractions, à ce moment dissemblables.

Il arrivera, d'ailleurs, qu'on pourra obtenir une telle séparation de façon plus simple et sans avoir à profiter de la période troublée. Tel sera le cas si, une fois l'équilibre rétabli dans de nouvelles conditions extérieures, une seconde phase a apparu, qu'on peut à loisir séparer de la première : c'est ainsi qu'un faible accroissement de pression dans un gaz peut amener une liquéfaction partielle.

Bref, dans tous les cas, en utilisant de petites actions extérieures, on peut séparer une masse homogène donnée en deux fractions qui, au moment de la séparation, ne sont pas identiques.

Cette séparation obtenue, on examinera si les deux fractions sont irréductibles l'une à l'autre, ou si elles forment seulement deux aspects différents et transformables l'un dans l'autre d'une même substance. On les ramènera donc à la pression et à la température initiales. Si, même alors, on ne peut les rendre identiques entre elles et identiques à la phase primitive, on dira que cette phase n'a pas résisté à l'épreuve du fractionnement, ou, plus brièvement, que cette phase est *impure*.

Si, au contraire, on peut rendre ces fractions identiques entre elles et à la phase primitive, en sorte qu'elles apparaissent seulement comme deux échantillons de cette phase, on dira que cette dernière a résisté à l'épreuve du fractionnement employé. Mais elle ne sera pas encore considérée comme pure et on l'éprouvera par d'autres procédés de fractionnement. Si elle résiste à tout procédé employé, et seulement alors, on dira que cette phase est PURE.

208. Les corps purs. — Quand on change la pression ou la température d'une phase pure, il résulte de la définition même que, tout au moins si l'on ne dépasse pas certaines limites, la

nouvelle phase obtenue est encore pure. On appelle *corps pur* la substance qui forme une quelconque des phases pures qu'on peut ainsi obtenir, à partir d'une phase pure donnée, par variations continues des facteurs physiques d'action.

Nous ne pouvons exposer en ce moment avec quelque détail les différentes méthodes que l'on emploie dans les laboratoires pour éprouver la pureté d'un corps. Cela exigerait des connaissances qui seront exposées plus tard et qui nous permettront de faire la théorie de ces méthodes.

Nous devrons, pour l'instant, nous contenter d'une première approximation, n'utilisant que des faits déjà bien connus, pour préciser un peu la définition qui précède.

209. J'ai dit qu'une méthode générale de fractionnement, applicable au voisinage de toute pression et de toute température, consiste à produire une légère perturbation dans la masse en expérience, et à la séparer en deux fractions pendant la période de régime variable qui se produit alors. Sous cette forme extrêmement générale, cette méthode n'est guère employée, en raison des difficultés que soulève son application.

Il est intéressant de citer, en ce sens, la méthode de fractionnement qui a été signalée par M. Brillouin au cours de recherches théoriques sur la propagation du son dans les fluides ([1]). On peut la résumer de la manière suivante : si l'on considère un fluide maintenu en vibration dans un tuyau sonore, et si, à un instant quelconque, on sépare, au moyen de vannes, une portion de fluide au voisinage d'un ventre de vibrations et une portion de fluide au voisinage d'un nœud, ces deux masses, ramenées aux mêmes conditions extérieures, n'auront pas, en général, les mêmes propriétés : le fluide aura été *fractionné*.

210. Fractionnement par effusion. — Une réalisation pratique de fractionnement en régime troublé nous est donnée dans le frac-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, décembre 1899. M. Brillouin considère d'ailleurs ce résultat comme une conséquence remarquable des lois de la propagation du son au travers d'un *mélange*, sans croire qu'on en puisse tirer un fractionnement appréciable. On comprendra pourtant l'intérêt de cette théorie au point de vue des idées ici développées.

tionnement par *effusion*, que l'on pratique avec succès sur les masses *gazeuses*. J'en rappelle brièvement le principe :

En un point de la paroi d'une enceinte où se trouve un gaz en équilibre, on perce un trou extrêmement étroit, de manière à faire communiquer l'enceinte avec un récipient d'abord vide, et dans lequel s'écoule alors une partie du gaz. Si l'on arrête l'écoulement du gaz avant que l'équilibre ait été rétabli, et si l'on ramène à la pression et à la température initiales la fraction effusée au travers du trou et la fraction résiduelle, on constate, en général, qu'elles ne sont pas identiques entre elles, mais que, entre autres différences, a fraction résiduelle est plus dense, et la fraction effusée moins dense que le gaz primitif, qui, dès lors, est regardé comme impur.

Au point de vue pratique, on perfectionne la méthode en employant, au lieu d'un trou unique, la multitude de canaux très étroits qui sillonnent une paroi de porcelaine poreuse. Si, par exemple, on fait passer un courant d'air au travers d'un long tuyau de pipe autour duquel on fait le vide (Graham), on constate que l'air n'a pas les mêmes propriétés à l'entrée et à la sortie du tube : l'air n'est donc pas un corps pur.

211. **Distillation et cristallisation fractionnées.** — Le fractionnement est rendu très facile, comme je l'ai dit plus haut, lorsqu'un changement dans les conditions extérieures a pour effet l'apparition d'une phase franchement différente de la phase donnée, et formée aux dépens de celle-ci. Tel est le cas pour les méthodes bien connues de la distillation fractionnée et de la cristallisation fractionnée, par lesquelles on éprouve couramment dans les laboratoires la pureté d'un *liquide*, et dont je rappelle seulement les traits les plus connus.

On peut ramener une distillation fractionnée au schéma suivant : dans un corps de pompe, sous un piston chargé de poids, se trouve un *liquide* en équilibre avec une *vapeur* qui le surmonte [1]. On se propose d'éprouver la pureté du liquide. On

[1] J'accorde que ces mots de *liquide* et de *vapeur* n'ont pas de sens précis, et je n'oublie pas que les phénomènes de *condensation rétrograde* pourraient donner à la distillation une allure différente de celle indiquée ici. Mais, encore une fois, j'ai seulement en vue, pour l'instant, de rappeler certaines opérations déjà bien connues, comme est la distillation d'une eau-de-vie. La théorie complète viendra plus loin (Livre III).

peut alors supposer que la phase vapeur soit d'abord en quantité infiniment petite, en sorte que le piston soit au contact du liquide. Ceci admis, le fractionnement peut se faire de deux façons différentes, suivant qu'on fait varier la pression ou la température. Si l'on opère à température fixée (distillation isotherme), il faut décharger le piston pour que de la vapeur se produise aux dépens du liquide : en d'autres termes, la pression ne peut que décroître. Si, au contraire, on opère sous une pression fixée, sous la pression atmosphérique, par exemple, comme on le fait très fréquemment dans les laboratoires ou dans l'industrie, il faut échauffer le liquide pour amener la production de vapeur (ébullition) et soulever le piston : la température ne peut que s'élever.

Dans l'un et l'autre cas, on examinera si les résidus liquides successifs sont identiques entre eux et de même les parties successivement vaporisées. S'il en est ainsi, le liquide pourra généralement être considéré comme pur. Toutefois, il n'y a là que probabilité, et non certitude, comme le montrent plusieurs erreurs célèbres (n° 214).

De même que la distillation, la cristallisation progressive d'un liquide peut se poursuivre, ou bien à pression constante (et alors la température ne peut que décroître), ou bien à température constante (et alors la pression ne peut que décroître).

Il peut, d'ailleurs, arriver que l'une ou l'autre de ces méthodes permette d'obtenir directement un corps pur à partir d'un liquide impur. Par exemple, les portions gazeuses successivement obtenues par distillation d'eau sucrée sont identiques entre elles, une fois ramenées aux mêmes conditions extérieures, alors que les résidus liquides successifs ne sont pas identiques entre eux. Le liquide est donc impur, mais la vapeur peut être pure, car la façon même dont on l'a obtenue prouve qu'elle résisterait au fractionnement par condensation progressive. En fait, dans l'exemple choisi, elle est pure.

212. **Dissolution fractionnée.** — On éprouve enfin très souvent la pureté d'une phase, fluide ou cristallisée, par une *dissolution fractionnée*. Cette méthode (qu'on peut appeler *chimique* dans le sens défini aux n°s 1 et 68) a le très grand avantage d'être extrêmement variée dans son application, en raison du grand

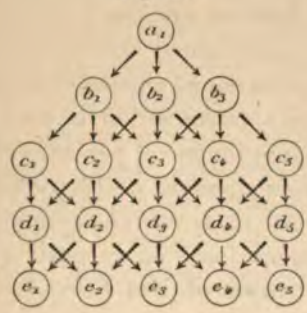
nombre des dissolvants possibles. Mais la discussion des résultats qu'elle donne est un peu plus délicate que pour les méthodes précédentes. Si, après que l'équilibre s'est établi au contact de la masse donnée du dissolvant, la phase étudiée a diminué, tout en gardant les mêmes propriétés, on peut dire qu'elle a résisté au fractionnement essayé, et il y a chance qu'elle soit pure. Mais, si les propriétés ont varié, on ne peut rien conclure de général pour ou contre la pureté de cette phase, car elle a pu devenir impure en raison même du contact avec le dissolvant; une discussion plus approfondie s'impose alors et se fera dans chaque cas particulier.

213. **Les limites de fractionnement.** — Quel que soit le fractionnement par lequel on sépare un corps impur en parties de nature différente, l'expérience prouve qu'en poussant ce fractionnement à outrance on finit toujours par obtenir des corps qui résistent au fractionnement employé et qui, par conséquent, peuvent être purs. Par exemple, effectuant une distillation sous pression constante, on peut vaporiser la moitié d'une masse liquide donnée; puis, après avoir liquéfié par compression cette première fraction, on peut de nouveau la soumettre à la distillation sous pression constante, en vaporiser encore la moitié, et continuer de la sorte, chaque fractionnement portant sur la *tête* du fractionnement précédent. On constate alors que les propriétés des *têtes* de fractionnement successivement obtenues tendent vers des limites fixes, ce qui revient à définir comme *limite de fractionnement* un corps qui résiste au fractionnement employé. La considération des *queues* de fractionnement conduirait à une seconde limite possédant la même propriété.

En toute rigueur, on voit qu'une *limite de fractionnement* ne peut être atteinte qu'après un nombre infini d'opérations; de plus, pour posséder une masse notable de ce corps, il faudrait avoir en quantité indéfinie la phase primitive. On ne peut donc réaliser ces corps limites par le procédé indiqué, mais on peut en approcher autant que l'on veut. Il se pourra aussi, du moment qu'on est forcé de se contenter d'une certaine approximation, qu'il y ait avantage à varier un peu la méthode précédente, de façon à recueillir des quantités notables des deux corps limites. Sans qu'il

y ait encore lieu d'insister davantage, on pourra, par exemple, diriger le fractionnement de la manière qu'exprime la figure schématique suivante :

Fig. 36.



On voit sur cette figure que la matière de la phase e_1 provient de chacune des trois phases $b_1 b_2 b_3$, résultant d'un premier fractionnement. Des règles plus précises relativement à la conduite d'un fractionnement ne peuvent être données maintenant.

214. Les limites de fractionnement ne sont pas forcément des corps purs, et l'on devra les éprouver au moins par une autre méthode de fractionnement. Par exemple, la distillation fractionnée d'une eau-de-vie commerciale, effectuée sous la pression atmosphérique, nous permettra de réaliser l'alcool comme limite des têtes de fractionnement; ce corps résiste à tout autre fractionnement essayé, il est donc pur.

Mais la même méthode appliquée à une solution aqueuse d'acide chlorhydrique conduit à définir comme limite des queues de fractionnement un corps bouillant à 110° sous la pression atmosphérique; or ce corps est impur, car il ne résiste pas à la distillation isotherme, non plus d'ailleurs qu'à la distillation sous une autre pression que la pression atmosphérique. C'est donc à tort qu'on le considéra longtemps comme pur, cherchant à en faire un *hydrate de l'acide chlorhydrique* [1].

---

[1] De même, une application rigoureuse des définitions eût évité les raisonnements singuliers par lesquels on voit souvent défendre, dans les Traités de Chimie, l'existence de prétendus hydrates.

215. **Préparation des corps purs.** — Une limite de fractionnement peut donc être impure, mais fréquemment elle est pure, et la recherche de ces limites est un procédé général de préparation des corps purs. Ce n'est pas le seul, comme on sait, et l'on réussit parfois à provoquer dans un système matériel donné l'apparition d'une phase tout de suite pure; cette circonstance favorable se présente souvent dans les cas où apparaît une phase cristallisée [1]. Il va de soi qu'on évite autant qu'on le peut la préparation par fractionnement, toujours longue et pénible, et qu'on s'efforce de réaliser une *séparation* donnant un corps déjà presque pur, que l'on purifiera encore par un fractionnement rapide. Mais, souvent aussi, on est absolument forcé de recourir à un fractionnement régulier. C'est ainsi qu'on obtient l'alcool et un grand nombre de liquides organiques.

Enfin, et dans tous les cas, l'épreuve du fractionnement reste la pierre de touche indispensable pour vérifier la pureté d'un corps. Il ne s'agit pas là de considérations théoriques, mais de la pratique journalière usitée dans tout laboratoire : pour s'assurer, par exemple, de la pureté d'un liquide, on vérifiera en particulier la constance de sa température d'ébullition, ce qui revient à l'éprouver par une distillation fractionnée; de même, on vérifiera la constance de sa température de congélation, ce qui revient à l'éprouver par une congélation fractionnée; et ainsi pour chaque épreuve imaginée.

216. **Domaine de pureté.** — J'ai pris soin de dire que, pour éprouver la pureté d'un corps, on ne doit pas s'écarter beaucoup des conditions extérieures où se trouve donné ce corps, supposé en équilibre. Si, oubliant cette précaution, on soumettait la matière donnée à un fractionnement trop brutal, on pourrait être amené à regarder comme impurs des corps incontestablement purs. Par exemple, au voisinage de la température ordinaire, le salpêtre est certainement un corps pur, mais, si l'on cherche à distiller le liquide qui résulte de sa fusion, on s'aperçoit que les résidus liquides successifs ne sont pas identiques entre eux [2] : on a

---

[1] Et cela explique la méfiance de beaucoup de chimistes en ce qui concerne l'existence de corps qu'on ne sait pas faire cristalliser.

[2] C'est une préparation de l'oxygène (Scheele).

dépassé les limites de température entre lesquelles le corps étudié reste pur, sous la pression atmosphérique.

De façon plus générale, tout système de valeurs possibles de la température et de la pression étant représenté par un point du plan OTp, le corps étudié sera pur tant que sa température et sa pression seront les coordonnées d'un point intérieur à une certaine région de ce plan. Cette région définira le *domaine de pureté* du corps. Les limites de ce domaine sont d'ailleurs confuses : si, par exemple, on élève graduellement, sous pression constante, la température d'un corps d'abord pur, on observera bien qu'au-dessus d'une certaine température le corps est devenu impur, mais on ne pourra pas trouver deux températures infiniment voisines et telles que le corps soit certainement pur quand on le maintient à l'une de ces deux températures, et certainement impur quand il passe à la seconde. Nous avons déjà rencontré une incertitude analogue en parlant des limites de stabilité d'un équilibre (n° 190, note).

* * *

LES CORPS SIMPLES. — LOIS DE COMBINAISON DES CORPS SIMPLES.

217. Définition des corps simples. — Lorsqu'on fait varier dans des limites aussi étendues que possible les conditions de température et de pression dans lesquelles on observe un corps donné, on constate que certains corps, en petit nombre, résistent, quelles que soient ces conditions, à toute tentative de fractionnement. En d'autres termes, si leur domaine de pureté a des limites, nous ne savons pas atteindre ces limites. Le nombre des corps qui résistent ainsi à toute variation de température et de pression est déjà extrêmement restreint, vis-à-vis du nombre immense de corps purs connus. Considérons ces corps, parmi lesquels figureront, par exemple, le magnésium, l'oxygène, la magnésie, etc.

Nous allons maintenant supposer qu'on les éprouve par voie chimique, en vue de les *décomposer*. Voici au juste ce que veut dire ce mot : on admettra que l'on forme un système de masse invariable avec une masse donnée du corps A étudié, et avec différentes masses de certains corps B. On fera réagir ces substances

de telle manière qu'on imaginera, le système total restant chimiquement isolé (il sera, par exemple, enfermé dans une enceinte scellée). Si, à un instant donné, tous les corps B se retrouvent dans leur état initial, et qu'au lieu du corps A on retrouve différents corps A′ irréductibles l'un à l'autre, on dira que le corps A a été décomposé. On dira que de la magnésie, par exemple, a été décomposée en oxygène et magnésium, si, ayant enfermé les corps B avec $40^g,4$ de magnésie, on retrouve, à la fin de l'expérience, les mêmes corps B dans leur état primitif, et, en plus, au lieu de la magnésie, 16^g d'oxygène et $24^g,4$ de magnésium (¹).

On décomposera ainsi certains des corps qui avaient résisté aux variations de température et de pression; mais certains autres seront indécomposables par tout procédé : ce sont ceux-là que l'on appelle *corps simples* ou *éléments chimiques*.

En résumé, la notion de corps simple est exprimée par la définition suivante :

Un corps A *est regardé comme simple si, de quelque manière qu'on traite un système à masse invariable formé avec ce corps* A *et des corps* B *arbitraires, on ne peut jamais le transformer en un système qui contienne de nouveau les corps* B *dans leur état primitif, et, au lieu du corps* A, *différents corps* A′.

(¹) Voici, par exemple, l'indication *abrégée* d'opérations qui paraissent applicables à la magnésie :

État initial : [$40^g,4$ de magnésie], et comme corps B : 73^g gaz chlorhydrique et M^g eau;

On dissout le gaz chlorhydrique dans l'eau;

On dissout la magnésie dans l'acide ainsi obtenu;

On évapore la solution, la séparant ainsi en chlorure de magnésium ($95^g,4$) et en eau ($M^g + 18^g$);

On fond le chlorure de magnésium et on l'électrolyse : on obtient ainsi $24^g,4$ de magnésium et 71^g de chlore;

On électrolyse l'eau jusqu'à ce qu'il se soit dégagé 2^g d'hydrogène et, du même coup, 16^g d'oxygène;

On mèle les 2^g d'hydrogène et les 71^g de chlore, et, par l'action d'un rayon de lumière, on fait avec ce mélange 73^g de gaz chlorhydrique;

On a ainsi comme état final :

[16^g d'oxygène + $24^g,4$ de magnésium] avec les corps B primitifs : 73^g gaz chlorhydrique et M^g eau; la magnésie est ainsi *décomposée*.

Comme cas particulier, les corps B peuvent se réduire à néant : cela revient à faire agir, pour décomposer le corps, seulement les facteurs physiques de transformation.

On a caractérisé, jusqu'à présent, environ 80 corps simples ; la découverte récente de 5 éléments nouveaux tirés d'un corps aussi connu que l'air et, d'autre part, celle des éléments radio-actifs montrent assez que ce nombre ne peut être considéré comme définitif.

Je supposerai connues, dans ce qui va suivre, la description et la nomenclature des différents corps simples.

218. Le principe de la conservation des corps simples. — Nous regarderons comme établi soit par des expériences directes, soit par des conséquences accessibles à l'expérience, qu'on peut toujours reconstituer un système matériel donné, par l'union de masses bien déterminées de corps simples également bien déterminés, aucune autre combinaison de corps simples ne conduisant au même résultat : ainsi $24^g,4$ de magnésium et 16^g d'oxygène peuvent disparaître en donnant $40^g,4$ de magnésie, et l'on ne connaît aucune autre combinaison de corps simples qui permette de reproduire cette masse de magnésie.

En d'autres termes :

La décomposition en corps simples d'un système matériel donné sera considérée comme toujours possible, et comme possible d'une seule manière.

Supposons, par exemple, qu'un certain système soit composable avec 32^g de soufre, 64^g d'oxygène et 2^g d'hydrogène. Par application de la proposition qui précède, on sera certain, quelle que soit l'évolution du système, de ne jamais en extraire un quatrième corps simple, du plomb par exemple ; sans quoi, décomposant le reste du système en éléments simples, on trouverait en définitive qu'on peut reconstituer la matière donnée avec une combinaison de corps simples dans laquelle figure du plomb, et le problème de la décomposition en éléments aurait au moins deux solutions. Nous admettons que cela est impossible, résumant par là un nombre immense d'insuccès et d'observations négatives.

On peut encore exprimer cette loi en disant que :

La masse de chacun des éléments d'un système chimiquement isolé demeure invariable, quelle que soit l'évolution du système.

C'est le principe de la conservation des corps simples. La claire connaissance de ce principe est due à Lavoisier.

Donc, si deux systèmes matériels ne sont pas composables précisément avec les mêmes quantités des mêmes corps simples, ils sont irréductibles l'un à l'autre, de quelque façon qu'on s'y prenne. Ainsi se trouvent considérées comme impossibles un grand nombre de *transmutations* espérées par les alchimistes (1).

La détermination précise des masses des différents corps simples dont on peut composer un système donné, ou, plus brièvement, le *dosage* des *éléments* du système est un des problèmes les plus importants de la Chimie proprement dite. Nous n'entrerons dans aucun détail à cet égard.

219. Composés définis. — Lois des proportions définies. — Comme tout complexe matériel, un corps pur qui n'est pas simple est composable avec des masses fixées de corps simples fixés. Nous dirons que ce corps est un *composé défini,* provenant de la *combinaison* de ces corps simples (2).

Les composés définis, étant purs, doivent d'abord se distinguer des corps impurs par leur résistance au fractionnement. Nous allons mettre en lumière un autre caractère important qui accentue cette différence.

---

(1) Cette impossibilité se rapporte, bien entendu, à nos actuels moyens d'action : il est possible qu'un jour on considère de nouveau toute matière comme un état particulier d'une substance primordiale unique. Mais on doit observer que l'expérience nous a écartés, et non rapprochés de cette unité *désirée* pour la matière. Peut-être y serons-nous ramenés par les recherches relatives aux rayons cathodiques et aux rayons X [hypothèse des *corpuscules* (n° 23)].

(2) On dit souvent que ces corps simples sont contenus dans le composé ; par exemple, on dit que l'eau contient de l'oxygène et de l'hydrogène. Cette expression, passée dans l'usage, peut être conservée, si l'on y voit seulement un moyen abrégé d'exprimer que l'eau est composable avec ces deux éléments, qu'on peut les en extraire, et qu'on ne peut en extraire d'autres. Mais on ferait de la mauvaise métaphysique si, se laissant porter par les mots, on en venait à supposer de façon plus ou moins vague que l'oxygène et l'hydrogène gardent dans l'eau une existence cachée, en y conservant leurs propriétés.

Si une phase est impure et, par suite, ne résiste pas à un certain fractionnement, ses propriétés changent graduellement quand on effectue ce fractionnement, et, comme les résidus successifs sont irréductibles l'un à l'autre, les masses de certains au moins des corps simples qui les composent varieront de façon continue.

Au contraire, un corps pur doit résister aux fractionnements : sa composition ne peut donc varier. Mais on pourrait concevoir l'existence d'une série de composés définis ayant des compositions extrêmement voisines (aussi voisines qu'on voudrait) et à laquelle appartiendrait le corps donné. Par exemple, l'analyse d'une certaine eau pure ayant prouvé que ce corps est composable avec de l'hydrogène et de l'oxygène, à raison de 1^g d'hydrogène et de 8^g d'oxygène, il se pourrait que, suivant les circonstances de production, on réalisât une série continue d'eaux pures toujours composables avec de l'hydrogène et de l'oxygène, mais dans un rapport qui prendrait toutes les valeurs comprises entre $\frac{1}{7}$ et $\frac{1}{9}$.

La loi des *proportions dé nies*, principalement établie par les efforts de Proust, écarte cette hypothèse. On peut lui donner la forme suivante :

La proportion suivant laquelle deux corps simples peuvent s'unir en formant un composé défini n'est pas susceptible de variations continues.

Par exemple, il peut bien arriver que 16^g d'oxygène se combinent soit à 14^g, soit à 28^g d'azote, mais ils ne se combineront pas à $14^g,1$ d'azote.

Ainsi la loi de Proust est une loi de discontinuité [1].

220. **Loi des proportions multiples.** — Jusqu'à Dalton, on exprimait les résultats du dosage d'un composé défini en les rapportant à 100 parties du corps. On disait, par exemple : Sur 100 parties, le formène contient 75 parties de carbone pour 25 d'hy-

---

[1] On donne trop souvent à cette loi l'apparence d'une tautologie en disant : « *Pour former un même composé défini, deux corps doivent toujours s'unir dans les mêmes proportions* ». Après quoi l'on s'étonne de la peine qu'éprouvent les débutants à comprendre les lois générales de la Chimie!

drogène; l'éthylène contient 85,7 parties de carbone pour 14,3 d'hydrogène, etc. Aucune relation simple n'apparaissait ainsi. Dalton, comparant en particulier les deux carbures précédents, chercha quelles masses de carbone s'y trouvent combinées à une même masse d'hydrogène. Un simple calcul de proportions lui prouva que, en restant dans la limite de précision des mesures, l'une de ces masses pouvait être regardée comme double de l'autre. Généralisant bientôt ce résultat, il énonça la loi suivante, dite *loi des proportions multiples :*

Si deux masses b et b' d'un élément B *peuvent se combiner séparément à une même masse d'un élément* A, *le rapport* $\frac{b}{b'}$ *de ces deux masses est toujours égal à celui de deux nombres entiers, généralement petits.*

C'est ainsi qu'à 16^g d'oxygène on peut combiner ou bien $28^g,08$ d'azote (protoxyde d'azote), ou bien $14^g,04$ (bioxyde d'azote), ou bien $7^g,02$ (protoxyde d'azote) ou bien $5^g,62$ (anhydride azotique). On voit aisément que deux quelconques de ces masses d'azote satisfont à la condition énoncée. Par exemple

$$\frac{5,62}{7,02} = \frac{4}{5}.$$

221. Généralisation. — Il me paraît important d'observer que l'énoncé de la loi des proportions multiples, sous la forme qui précède, reste applicable alors même que A et B ne sont pas les seuls éléments qui forment les composés définis que l'on compare; par exemple, la masse d'azote qui se trouve combinée à 16^g d'oxygène dans le salpêtre est

$$4^g,68 \left(= \frac{14,04}{3}\right),$$

masse qu'on trouve bien être dans un rapport simple avec une quelconque des masses précédemmeut citées comme pouvant s'unir à 16^g d'oxygène. Le fait que pour former du salpêtre il faut non seulement de l'oxygène et de l'azote, mais encore du potassium, n'a donc pas empêché la loi de s'appliquer.

La portée de la loi est donc la suivante :

Si l'on prend au hasard deux composés définis dans la multitude de ceux qui contiennent les éléments A *et* B, *et si l'on*

compare les masses de l'élément B *qui s'y trouvent unies à une même masse de l'élément* A, *on voit que ces masses sont toujours dans le même rapport que deux nombres entiers généralement petits. En particulier, elles peuvent être, et sont fréquemment, exactement égales.*

C'est ainsi que les masses d'argent qui s'unissent à une même masse de chlore dans le chlorate d'argent et dans le chlorure d'argent se trouvent exactement égales ([1]).

222. Examen critique de l'énoncé obtenu. — On peut faire à l'énoncé qui précède une objection quelque peu embarrassante. Le rapport $\frac{b}{b'}$ des deux masses comparées ne sera jamais déterminé de façon rigoureuse, si précises que soient les mesures; on saura seulement qu'il est compris entre deux nombres d'autant plus rapprochés que cette précision sera plus grande. Or, il y a toujours une infinité de fractions ordinaires comprises entre deux nombres, si rapprochés soient-ils. Le rapport $\frac{b}{b'}$ pourra par suite être supposé égal à une quelconque de ces fractions, c'est-à-dire au quotient de deux nombres entiers. Si donc nous n'avions pas dit que ces entiers sont généralement petits, notre énoncé n'aurait absolument rien signifié d'intéressant, ne nous aurait rien appris.

Mais quand estimera-t-on qu'un entier cesse d'être petit? Et, à supposer qu'on précise ce point en convenant, par exemple, de dire qu'un entier est petit s'il ne dépasse pas 10, comment l'expérience pourrait-elle mettre en défaut une loi qui admet et prévoit des exceptions?

Car c'est bien prévoir des exceptions que de parler d'entiers *généralement* petits.

A cela nous répondrons qu'en effet un nombre restreint d'analyses chimiques ne pourrait suffire à condamner la loi de Dalton, quelle que fût la complication des rapports $\frac{b}{b'}$ auxquels elles conduiraient. Seulement, si ces cas devenaient très fréquents, la loi cesserait d'être utile. En fait, bien loin qu'il en soit ainsi, on constatera, par exemple, si l'on forme tous les rapports $\frac{b}{b'}$

([1]) Au dix-millionième près (STAS).

actuellement calculables, en se contentant d'une précision de $\frac{1}{100}$, que, bien plus de neuf fois sur dix, ces rapports se trouvent égaux, avec l'approximation indiquée, à des fractions ayant pour termes des entiers inférieurs à 10.

Ce résultat serait déjà important, alors même que, la précision croissant, on s'apercevrait qu'on ne peut accepter pour chaque rapport la valeur simple dont il s'approchait à $\frac{1}{100}$ près. Il se pourrait que, par exemple, un rapport $\frac{b}{b'}$ étant compris dans l'intervalle

$$\left(\frac{2}{5} - \frac{1}{100}\right), \left(\frac{2}{5} + \frac{1}{100}\right),$$

une exactitude plus grande dans les mesures prouvât qu'il ne peut être regardé comme égal à $\frac{2}{5}$, mais qu'il est compris dans l'intervalle

$$\left(\frac{2}{5} - \frac{3}{1000}\right), \left(\frac{2}{5} - \frac{2}{1000}\right).$$

En fait, c'est ce qui n'arrive pas, et un accroissement dans la précision des analyses ne diminue pas la simplicité possible pour les rapports $\frac{b}{b'}$. On doit à Stas des vérifications très importantes à cet égard.

On savait, par exemple, que les masses d'argent unies à une même masse de chlore dans le chlorure d'argent et le chlorate d'argent sont égales à $\frac{1}{1000}$ près, le rapport $\frac{b}{b'}$ étant donc sûrement voisin de 1.

Stas trouva que ces masses sont égales à $\frac{1}{10000000}$ près; en disant qu'elles sont rigoureusement égales, nous exprimons ce fait que les écarts apparents observés restent de l'ordre des erreurs d'expérience, si faibles que deviennent ces erreurs.

C'est en ce sens que nous considérerons désormais la loi de Dalton comme rigoureusement exacte.

223. Loi des nombres proportionnels. — La loi des proportions multiples, comprise dans le sens général que j'ai indiqué, a pour conséquence une proposition très importante, dite *loi des nombres proportionnels*.

C'est ce que je vais montrer :

Soient β, γ, ... des masses des différents éléments B, C, ..., dont on sait seulement qu'elles peuvent être combinées avec une même masse α de l'élément A.

Considérons alors un composé défini (ABC...) contenant, avec l'élément A, au moins deux autres éléments B et C. Une masse choisie arbitrairement de ce composé contiendra, par exemple : a^g de A, b^g de B et c^g de C; ou, ce qui revient au même, αa^g de A, αb^g de B et αc^g de C.

Nous savons par ailleurs que α^g de A peuvent s'unir à β^g de B, ou γ^g de C; c'est-à-dire nous savons que $a\alpha^g$ de A peuvent s'unir à $a\beta$ de B ou à $a\gamma$ de C.

Les masses $a\beta$ ou αb de B peuvent donc, suivant les cas, s'unir à la même masse $a\alpha$ de A, et l'on doit avoir

$$\frac{\alpha b}{a\beta} = f,$$

f désignant une fraction simple, ce qu'on peut écrire

$$\frac{\alpha}{a} = f\,\frac{\beta}{b}.$$

De même, on doit avoir

$$\frac{\alpha}{a} = f'\,\frac{\gamma}{c},$$

f' désignant une autre fraction simple. On peut donc écrire

$$\frac{\alpha}{a} = f\,\frac{\beta}{b} = f'\,\frac{\gamma}{c},$$

ou bien, multipliant ces trois rapports égaux par le plus petit multiple des dénominateurs de f et f',

$$\frac{m\alpha}{a} = \frac{p\beta}{b} = \frac{q\gamma}{c},$$

m, p, q étant trois nombres entiers qui seront petits, puisque les fractions f et f' étaient simples.

Nous pouvons alors observer que ces égalités entraînent la sui-

Les éléments B et C sont donc unis l'un à l'autre dans le composé (ABC...) suivant un rapport qui s'obtient en multipliant par une fraction simple le rapport des masses de ces éléments qui peuvent s'unir à une même masse de A. D'après la loi généralisée des proportions multiples (n° 221), ils sont donc unis suivant un tel rapport dans tout autre composé. Cela nous donne l'énoncé classique de la loi des nombres proportionnels :

Si les masses β *et* γ *de deux éléments* B et C *peuvent se combiner séparément à une même masse* α *de l'élément* A, *les masses des corps* B *et* C *qui peuvent se combiner l'une à l'autre sont dans le rapport de* $p\beta$ *à* $q\gamma$, *les nombres* p *et* q *étant entiers et généralement petits* (¹).

Mais les égalités plus haut démontrées

$$\frac{m\alpha}{a} = \frac{p\beta}{b} = \frac{q\gamma}{c}$$

suggèrent immédiatement un autre énoncé que je préfère, et que voici :

On peut déterminer une suite de nombres

$$\alpha, \quad \beta, \quad \gamma, \quad \ldots$$

correspondant aux différents corps simples

$$\mathrm{A}, \quad \mathrm{B}, \quad \mathrm{C}, \quad \ldots,$$

et tels que les masses de ces corps qui sont combinées dans un composé défini quelconque soient entre elles comme

$$m\alpha, \quad p\beta, \quad q\gamma, \quad \ldots,$$

les nombres m, p, q *étant entiers et généralement petits.*

(¹) Dans l'exposition habituelle, on arrive à cet énoncé en suivant une marche différente, qui, à mon sens, a le défaut de masquer ses relations avec la loi des proportions multiples. On constate, par exemple, que, à 16^g d'oxygène, on peut combiner $14^g,04$ d'azote, ou $2^g,02$ d'hydrogène. Si alors on cherche en quelles proportions peuvent se combiner l'hydrogène et l'azote, on trouve qu'ils le font à raison de $3 \times 2,02$ d'hydrogène pour $2 \times 14,04$ d'azote. La généralisation de ce fait d'expérience donne la loi.

Les nombres α, β, γ sont appelés *nombres proportionnels* des corps simples correspondants, et les masses de ces différents corps que mesurent les nombres α, β, ... forment un système de *masses proportionnelles* (¹).

Plus généralement, nous appellerons *nombre proportionnel* d'un composé défini (ABC...) le nombre

$$M = (m\alpha + p\beta + q\gamma + \ldots),$$

et *masse proportionnelle* de ce composé la masse de ce corps que mesure le nombre M.

Au point de vue historique, il ne semble pas qu'on puisse attribuer à un seul homme la gloire d'avoir trouvé la loi des nombres proportionnels. *Richter* (1791) en aperçut une conséquence particulière, relative aux actions des acides sur les bases; *Dalton* vit nettement la loi, employa le premier les formules qu'elle suggère, mais la présenta moins comme un résultat d'expérience que comme une conséquence de l'hypothèse atomique, posée *a priori* (1803-1808). *Berzélius* la rendit indiscutable par un nombre immense de vérifications (1807-1836). Ainsi, comme il arrive bien souvent, sinon presque toujours, la découverte fut collective.

224. Les formules chimiques. — Sous la forme que je viens de lui donner, la loi des nombres proportionnels suggère immédiatement les formules chimiques usuelles. Désignons par un symbole quelconque a (qui, en général, sera la première lettre du nom de l'élément A) une masse de l'élément A égale à α grammes; désignons de même β grammes de l'élément B, γ grammes de l'élément C, etc. par les symboles b, c, etc.; alors nous pourrons représenter à la fois la composition qualitative et quantitative du corps (ABC...) par la formule

$$a_m b_p c_q \ldots$$

Par exemple, si les nombres proportionnels de l'hydrogène et

(¹) On pourrait objecter que peut-être un corps D ne se combine pas à A. Mais alors il se combine à un corps B capable de se combiner à A. On mettra dans la liste, comme correspondant à D, dans le sens indiqué par l'énoncé, le nombre δ mesurant la masse de D capable de s'unir à β^g de B.

de l'azote sont 1,01 et 7,02, la formule du gaz ammoniac sera

$$Az_2H_3,$$

formule qui nous apprendrait de suite, si nous l'ignorions, que ce gaz est formé d'azote et d'hydrogène à raison de $14^g,04$ d'azote pour $3^g,03$ d'hydrogène.

Du même coup, nous avons de quoi calculer la masse proportionnelle du gaz ammoniac, qui sera

$$14^g,04 + 3^g,03 = 17^g,07.$$

On pourrait évidemment choisir une autre unité de masse que le gramme, sans que les formules changent.

225. Équations de réaction. — Sans qu'il soit nécessaire de beaucoup insister, on voit facilement comment, avec ces formules, s'introduiront les *équations de réaction,* à coefficients nécessairement entiers, par lesquelles on exprime que la réaction laisse intacte la masse de chacun des corps simples qui figurent dans le système en expérience.

Précisons par un exemple. Supposons qu'on ait observé qu'une certaine masse d'eau et une certaine masse de fer peuvent disparaître en donnant de l'hydrogène et de l'oxyde magnétique de fer.

Les nombres proportionnels des éléments et, par suite, les formules des composés définis sont supposés connus. Soit H_2O la formule de l'eau, Fe_3O_4 celle de l'oxyde magnétique. Désignons par m_{H_2O} et par m_{Fe} les masses d'eau et de fer disparues, par m_H et $m_{Fe_3O_4}$ les masses d'hydrogène et d'oxyde apparues. Ces masses peuvent être rapportées aux masses proportionnelles de ces différents corps, ce qu'on fera en écrivant :

$$\begin{aligned}
m_{H_2O} &= \lambda_1 \times \text{ masse proportionnelle de l'eau,}\\
m_{Fe} &= \lambda_2 \times \quad \text{»} \quad \text{du fer,}\\
m_H &= \rho_1 \times \quad \text{»} \quad \text{de l'hydrogène,}\\
m_{Fe_3O_4} &= \rho_2 \times \quad \text{»} \quad \text{de l'oxyde,}
\end{aligned}$$

Je vais montrer que les quatre nombres λ_1, λ_2, ρ_1, ρ_2 sont nécessairement égaux aux produits par un même nombre x de quatre nombres entiers et petits.

Pour cela, observons que les matières disparues contenaient $2\lambda_1$ fois la masse proportionnelle de l'hydrogène; les masses

apparues contiennent ρ_1 fois la même masse; or la masse de l'élément hydrogène doit rester fixe; il faut donc

$$2\lambda_1 = \rho_1;$$

de même on trouve, en exprimant que la masse de l'élément oxygène se conserve,

$$\lambda_1 = 4\rho_2,$$

et, considérant de même l'élément fer,

$$\lambda_2 = 3\rho_2,$$

équations linéaires et homogènes qui seront vérifiées par tout système de valeurs de λ_1, λ_2, ρ_1, ρ_2 égales respectivement à

$$4x, \quad 3x, \quad 8x, \quad 1 \times x,$$

x étant quelconque, et qui ne seront vérifiées par aucun autre système de valeurs.

On exprime ce résultat par les équations symboliques

$$\begin{aligned} m_{H_2O} + m_{Fe} &= x(4H_2O + 3Fe), \\ m_H + m_{Fe_3O_4} &= x(8H + Fe_3O_4), \end{aligned}$$

et, plus brièvement encore, on dira que la réaction étudiée s'exprime par l'équation symbolique

$$4H_2O + 3Fe = 8H + Fe_3O_4,$$

où nous devons voir seulement un moyen de trouver quelles masses d'eau et de fer peuvent se transformer, sans résidu, en hydrogène et oxyde magnétique.

De façon générale, si des masses m_{A_1}, m_{A_2}, ... de certains composés définis ayant pour formules A_1, A_2, ... peuvent disparaître en donnant des masses m_{B_1}, m_{B_2}, ... de certains autres composés définis ayant pour formules B_1, B_2, ..., on peut être assuré qu'on aura le droit d'écrire les équations symboliques

$$\begin{aligned} m_{A_1} + m_{A_2} + \ldots &= x(n_1A_1 + n_2A_2 + \ldots), \\ m_{B_1} + m_{B_2} + \ldots &= x(q_1B_1 + q_2B_2 + \ldots), \end{aligned}$$

x ayant la même valeur, d'ailleurs indéterminée, et les nombres n_1, n_2, ..., d'une part, et q_1, q_2, ..., d'autre part, étant entiers et

généralement petits. Plus brièvement, on pourra se borner à écrire

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots = q_1 B_1 + q_2 B_2 + \ldots,$$

qui sera dite *équation de la réaction étudiée*.

On obtiendra les nombres $n_1, n_2, \ldots; q_1, q_2, \ldots$ en écrivant que la masse de chaque corps simple reste invariable; on sera ainsi conduit, comme dans l'exemple précédent, à écrire une suite d'équations linéaires homogènes à coefficients entiers et petits, équations forcément compatibles, puisque la réaction est supposée possible, et, dès lors, admettant comme solution un système de nombres entiers et petits, qui seront précisément $n_1, n_2, \ldots; q_1, q_2, \ldots$.

226. Indétermination dans le choix des nombres proportionnels. — Nous avons vu comment on peut déterminer une liste de nombres proportionnels; il est aisé de montrer que, dès que l'on connaît une semblable liste, on est par là même en état d'en écrire un très grand nombre d'autres.

On le voit d'abord en songeant à la façon même dont on a construit une première liste.

Pour déterminer le nombre proportionnel β de l'élément B, on a dû choisir une des combinaisons contenant A et B. On aurait pu en choisir une autre enfermant, pour α^g de A, β'^g de B. Mais, d'après la loi des proportions multiples, le rapport $\frac{\beta'}{\beta}$ est simple.

Plus généralement, si, dans une liste supposée connue

$$\alpha, \ \beta, \ \gamma, \ \ldots,$$

on écrit, au lieu du nombre β, un nombre β' obtenu en multipliant β par une fraction simple *arbitraire*, $\frac{2}{3}$ par exemple, on obtient une nouvelle liste de nombres proportionnels. En effet, le composé (ABC...), par exemple, qui avait pour formule $a_m b_p c_q$, contenait, par là même,

$$\text{pour } m\alpha^g \text{ de A, } p\beta^g \text{ de B et } q\gamma^g \text{ de C...,}$$

c'est-à-dire, puisque $\beta = \frac{3}{2}\beta'$,

$$\text{pour } 2m\alpha \text{ de A, } 3p\beta' \text{ de B et } 2q\gamma \text{ de C....}$$

m, p, q étaient entiers et petits, $2m$, $3p$, $2q$ seront encore
rs et petits, donc la liste de nombres obtenue en remplaçant β
β' sera une liste de nombres proportionnels, comme vérifiant
onditions imposées à une telle liste. Seulement les formules
iques des corps qui contiennent l'élément B auront changé et
nt du type

$$a_{2m} b'_{3p} c_{2q} \ldots$$

onnons un exemple : avec une certaine liste de nombres pro-
ionnels, nous avons vu (n° **224**) que la formule du gaz ammo-
est (Az_2H_3). Remplaçons dans cette liste le nombre propor-
nel de l'azote par un nombre double, nous aurons une nouvelle
, qui imposerait au gaz ammoniac la formule (Az_2H_6) ou, plus
lement, AzH_3 : il y a eu, dans ce cas, simplification de la for-
e primitive.

*ref, on obtiendra une nouvelle liste de nombres propor-
nels chaque fois que, dans une liste donnée, on remplacera
erme quelconque par un multiple ou sous-multiple simple
e nombre.*

y a donc là une indétermination; loin de la regretter, nous
cherons à en profiter pour faire exprimer, s'il se peut, aux
ules chimiques, autre chose que la composition brute des
s qu'elles désignent. Par exemple, nous tenterons de choisir
liste de nombres proportionnels qui donne des formules ana-
es aux composés qui se montrent chimiquement analogues.
x efforts remarquables ont été faits dans ce sens, et nous nous
enons encore de la lutte qui s'est livrée entre les partisans des
ivalents et les partisans des *poids atomiques*. Cette dernière
de nombres proportionnels a fini par obtenir l'adhésion una-
e : nous indiquerons plus tard (Livre II) comment on s'y est
vé conduit, mais, dès à présent, il suffit que ce soit une liste
nue de nombres proportionnels pour que nous ayons le droit de
liser, ainsi que les formules qui en résultent. C'est ce que nous
ns.

essons maintenant de limiter nos réflexions au cas des corps
s et reprenons l'étude générale d'une phase quelconque.

CHAPITRE VIII.

LE POTENTIEL CHIMIQUE.

227. Composants d'une phase. — Considérons une phase en équilibre stable. Et, pour introduire par un exemple très familier des notions qui sont réellement familières, supposons que cette phase soit tout simplement de l'*eau rougie*. Tout le monde dira qu'elle contient de l'eau et du vin; on exprime par là, d'une part, qu'on peut obtenir de l'*eau rougie* en mêlant du vin avec de l'eau, en proportion d'ailleurs *variable à volonté*, et, d'autre part, qu'on reconnaît tant bien que mal les propriétés de ces deux liquides au travers de celles du mélange.

Cette dernière conception, que nous retrouverons et que nous discuterons dans la suite, est assurément de grande importance, mais elle est par nature quelque peu incertaine, comme il arrive forcément dès qu'il s'agit d'apprécier des analogies; la première correspond, au contraire, à un fait parfaitement précis, et c'est sur elle que nous allons d'abord fixer notre attention.

En d'autres termes, nous allons nous occuper, non pas de savoir *ce qu'il y a* dans une phase, mais de savoir avec quoi on peut la faire, et nous dirons non pas *qu'il y a* de l'eau et du vin dans de l'eau rougie, mais que l'eau et le vin forment un système de *composants* de cette phase.

Plus généralement, plusieurs corps forment un système de composants d'une phase déterminée s'ils satisfont aux deux conditions suivantes :

1° *On peut, en mêlant des quantités convenables de ces corps, à l'intérieur d'une enceinte chimiquement isolante, reproduire un échantillon quelconque de la phase donnée;*

2° *On peut, tout au moins entre certaines limites, faire*

varier de façon continue chacune de ces quantités, indépendamment des autres, sans que le résultat du mélange cesse d'être une masse homogène (1).

Une substance quelconque sera considérée comme composant d'une phase si elle peut appartenir à un système de composants de cette phase.

On voit assez clairement, par l'exemple même de l'eau rougie, qui nous a suggéré cette définition, que les composants d'un mélange ne sont pas nécessairement des corps purs.

Il peut parfaitement exister plusieurs systèmes de composants d'une phase donnée; c'est ainsi qu'une phase obtenue en mêlant à haute température de la vapeur d'eau, du chlore et du gaz chlorhydrique, peut aussi bien être réalisée en mêlant des masses convenables de chlore, de gaz chlorhydrique et d'oxygène.

Observons enfin qu'il n'est pas du tout nécessaire que des phases *composantes* et leur phase *résultante* aient la même température et la même pression. Les phases composantes doivent être prises dans un état d'équilibre et la phase résultante laissée en équilibre : la période troublée intermédiaire n'importe pas.

228. La phase résultante est supposée déterminée sans ambiguïté. — La définition qui précède exige encore certains éclaircissements relatifs aux conditions dans lesquelles se fait le mélange des composants. Considérons, par exemple, la phase qu'on peut obtenir en mêlant à la température ordinaire du gaz chlorhydrique et du chlore; l'hydrogène et le chlore ne forment pas un système de composants de cette phase, si l'on s'astreint à opérer à l'abri de la lumière; ils satisfont au contraire à la définition donnée et forment un tel système, si l'on opère à la lumière (n° 193). De même, l'hydrogène et l'oxygène ne forment pas un système de composants de la phase qu'on obtient en mêlant de la vapeur d'eau avec de l'oxygène, à la température ordinaire, et dans un vase de verre; mais ils forment un tel système, s'il y a un morceau de platine dans ce vase (n° 195). Une fois de plus, nous voyons

(1) Cette condition de continuité nécessaire aux raisonnements qui vont suivre, nous empêchera, par exemple, de dire que le phosphore et l'oxygène forment un système de composants de l'anhydride phosphorique solide, car ce solide ne peut *dissoudre* ni phosphore, ni oxygène.

réapparaître la notion de conditions imposées à une réaction, de *liaisons* (n° 196), et, quand nous dirons qu'un certain groupe de corps sont composants d'une phase donnée, nous sous-entendrons que leur mélange, et la réaction qui s'ensuit, vérifient certaines conditions qui souvent apparaîtront de manière évidente, mais qu'on devra expliciter, s'il y a doute.

Nous supposerons toujours ces conditions fixées de telle manière que la phase en équilibre à laquelle on aboutit après mélange soit parfaitement déterminée, sans que l'hésitation soit possible entre deux états terminaux qui tous deux seraient réalisables suivant le mode opératoire, si l'on n'imposait aucune liaison au système.

229. **Composants possibles. — Définition de la solubilité.** — En outre des composants proprement dits que nous venons de définir, il est souvent intéressant de considérer les corps que Gibbs appelle *composants possibles* de la phase étudiée, c'est-à-dire les corps qui, suivant le langage usuel, sont *solubles* dans cette phase.

Précisons par un exemple : supposons que la phase étudiée soit de l'eau sucrée. L'alcool n'est sûrement pas un composant de cette phase, car, quelles que soient les substances auxquelles on le mêle, il ne peut pas la reproduire. Mais on peut, sans altérer l'homogénéité de l'eau sucrée, lui ajouter de l'alcool en quantité graduellement croissante depuis o jusqu'à une quantité finie, et obtenir ainsi *une série continue de phases qui a pour terme initial l'eau sucrée donnée*. C'est cette possibilité que nous exprimerons en disant que l'alcool est un composant possible de la phase étudiée, ou, plus brièvement, en disant qu'il y est soluble. La définition dans le cas de corps quelconques s'ensuit avec évidence.

230. **Composants indépendants.** — Imaginons que l'on puise à volonté dans trois tonneaux contenant du vin, de l'eau et une eau rougie déterminée formée, par exemple, à parties égales de vin et d'eau. En mêlant des masses arbitraires de ces trois liquides, on obtient de l'eau rougie pour laquelle ils forment, par définition, un système de trois composants. Mais on pourrait toujours obtenir la même eau rougie rien qu'avec du vin et de l'eau, c'est-à-dire en puisant seulement aux deux premiers tonneaux, ce qui fait deux composants seulement.

Une différence essentielle sépare ces deux cas : si l'eau rougie obtenue en définitive peut être composée avec deux parties de vin et cinq parties d'eau, il est tout à fait impossible de la reproduire en mêlant du vin et de l'eau dans un rapport différent; au contraire, il existe une infinité de manières de composer cette eau rougie si l'on puise aux trois tonneaux; il suffira pour cela de prendre $(2 - x)$ parties de vin, $(5 - x)$ parties d'eau et $(2x)$ parties du troisième tonneau.

Nous conviendrons d'exprimer cette différence en disant que le vin et l'eau forment un système de composants indépendants de l'eau rougie obtenue, au lieu que le vin, l'eau et le liquide du troisième tonneau forment un système de trois composants non indépendants de la même phase.

De façon plus générale, je dirai :

Plusieurs substances forment un système de composants indépendants d'une phase donnée si les masses m_1, m_2, m_3, ... de ces substances, qui peuvent composer une masse M *de cette phase, se trouvent déterminées par là même sans aucune ambiguïté; elles ne formeront pas un système de composants indépendants si ces masses m_1, m_2, m_3, ... restent dans une certaine mesure indéterminées, en sorte qu'on puisse choisir arbitrairement pour l'une d'elles toute valeur d'un certain intervalle (m', m'')* [1].

Si l'on connaît un système de n composants non indépendants d'une phase, on pourra en général, en raison de l'indétermination

---

[1] Beaucoup de définitions ont été proposées : aucune autre ne me paraît correcte; par exemple, il est inadmissible de dire que les masses de composants non indépendants ne peuvent pas varier de façon indépendante : cela est contraire à la notion même des composants (n° 227). Elles ne sont pas déterminées par le choix de la masse M; là est l'essentiel. On voit bien, au surplus, comment on est conduit au langage incorrect que je critique : on établit une confusion entre les masses des composants dont le mélange donne la phase et celles de ces composants qu'on suppose *subsister* dans la phase.

Reste à se demander pourquoi nous acceptons de désigner par *composants indépendants* précisément ceux pour lesquels on a le moins de latitude, puisque leurs masses sont fixées en même temps que la masse M. L'expression sera justifiée quand nous aurons prouvé que les *potentiels chimiques* de ces composants peuvent varier de façon indépendante, et qu'il n'en est pas ainsi pour les potentiels chimiques de composants *non indépendants*.

correspondante, prendre égale à zéro l'une des masses m_1, m_2, m_3, ..., qui doivent reproduire la masse M de la phase donnée. Du même coup, on aura défini un système de $(n - 1)$ composants de cette phase; c'est ainsi qu'on pouvait, dans l'exemple précédent, composer toute eau rougie sans utiliser le troisième tonneau. Procédant ainsi par réductions successives, on arrivera à définir un système de composants indépendants.

Cette méthode même fait concevoir qu'il pourra souvent exister pour une même phase *plusieurs systèmes distincts de composants indépendants,* car, tant qu'il y a indétermination, le choix de celle des masses m_1, m_2, m_3, ... qu'on prend égale à zéro est souvent possible de plusieurs façons. Reprenant toujours le même exemple, nous voyons qu'une eau rougie plus riche en eau qu'en vin peut bien, comme on l'a répété, être formée aux dépens des deux premiers tonneaux, mais qu'elle peut tout aussi bien être obtenue sans qu'on touche au tonneau de vin; le vin et l'eau d'une part, l'eau et le liquide du troisième tonneau d'autre part forment pour cette phase deux systèmes distincts de composants indépendants.

231. Phases d'énergie dissipée. — On voit, par cet exemple de l'eau rougie, que le nombre des substances qui forment un système de composants indépendants d'une phase donnée peut être inférieur à celui des corps simples qui figurent dans cette phase. Il peut également lui être supérieur : tel est le cas pour une phase obtenue en mêlant au voisinage de la température ordinaire dans un vase en verre de l'oxygène, de l'hydrogène et de la vapeur d'eau, qui forment, dans ces conditions, un système de trois composants indépendants, constitués par deux corps simples seulement.

Mais, en présence d'une feuille de platine, il n'en serait pas ainsi, et tous les mélanges de même température et de même volume qui ont la même composition brute en oxygène et en hydrogène deviendraient alors identiques. Le nombre des composants indépendants deviendrait par là même égal à celui des corps simples du système. Il paraît vraisemblable que, dans tous les cas analogues, l'action d'agents catalytiques appropriés amènerait au même état les différentes phases qui ont même composition élémentaire.

La phase particulièrement stable ainsi obtenue, dont l'énergie

utilisable doit être minima, a été appelée par Gibbs *phase d'énergie dissipée*.

232. Nombre de composants indépendants. — On dit très fréquemment que, si la nature des corps qui forment pour une phase un système de composants indépendants n'est pas toujours déterminée d'une seule manière, du moins le nombre de ces corps est fixe et caractéristique de la phase donnée. Il y a là tout au moins une incorrection de langage.

J'observerai d'abord que, de même que tout nombre entier est divisible par lui-même et doit figurer dans le tableau de ses diviseurs, de même toute phase peut être considérée, aux termes de la définition donnée, comme formant pour elle-même un premier système de composants indépendants.

Cette seule remarque aurait peut d'intérêt. Mais on peut montrer que parfois il existe plusieurs déterminations possibles pour le nombre des composants indépendants d'une phase, même si l'on s'astreint à former cette phase avec d'autres phases. Pour cela, je raisonnerai encore sur l'exemple de l'eau rougie.

J'ai considéré jusqu'ici le vin comme une substance donnée, qu'on tirait d'un tonneau, sans avoir à s'inquiéter de sa provenance. Mais je puis à présent me souvenir que ce vin a été fabriqué d'une certaine manière, qu'il admet lui-même des composants, et, par exemple, pour ne pas trop compliquer l'énumération, qu'il a pu être obtenu par addition d'alcool à un certain jus fermenté, cet alcool et ce jus fermenté formant un système de composants indépendants du vin donné. Il est maintenant tout à fait évident que, au sens qui a été précisé (n° 230), ce jus fermenté, l'alcool et l'eau forment un système de trois composants indépendants de l'eau rougie qu'on étudiait. Car, pour former une masse déterminée de cette eau rougie, il faut des masses parfaitement déterminées de jus fermenté, d'alcool et d'eau.

On peut donc regarder cette eau rougie comme admettant indifféremment un système de deux composants ou un système de trois composants indépendants, et l'on voit de suite que, dans ce cas spécial, on pourrait encore beaucoup augmenter ce nombre de composants indépendants.

Seulement, suivant qu'on fait un choix ou un autre choix, le

domaine des phases que l'on peut atteindre par variation continue de composition à partir d'une eau rougie donnée est plus ou moins vaste : la *variance* de la phase considérée est plus ou moins grande. Il est évident, par exemple, que l'ensemble des eaux rougies qu'on peut obtenir en mêlant du jus fermenté, de l'alcool et de l'eau contient : d'abord l'ensemble de celles qu'on peut obtenir en mêlant à de l'eau le vin primitivement considéré, et, en surplus, une infinité d'autres, beaucoup plus riche en possibilités que cet ensemble primitif. On conçoit par là que l'accroissement de liberté qu'on gagne en passant de deux à trois composants indépendants est comparable à celui que gagne un mobile qui, d'abord assujetti à se mouvoir sur une ligne, acquiert la possibilité de se mouvoir à l'intérieur d'une surface qui contient cette ligne. La notion de variance, qu'on vient de voir apparaître ici pour la première fois, sera bientôt précisée davantage.

En résumé, il peut arriver que la recherche d'un système de composants indépendants d'une phase donnée admette plusieurs solutions, qui ne comportent pas le même nombre de composants. Il nous arrivera pourtant de parler *du* nombre de composants indépendants d'un système. On devra supposer alors, ou bien que ce nombre n'est pas susceptible de plusieurs déterminations, comme il arrive souvent, ou, si plusieurs déterminations paraissent possibles, que les conditions imposées à l'expérience les éliminent toutes, sauf une [1]. Par exemple, le nombre des composants indépendants de l'eau rougie sera égal à 2 pour un sommelier qui opère le mélange dans une cave ne contenant que du vin et de l'eau; il sera égal à 3 pour celui qui opérerait dans une cave contenant, au lieu de ce vin, un tonneau d'alcool et un tonneau de jus fermenté.

233. Énergie, entropie, potentiels thermodynamiques d'une phase. — Dès qu'on fixe un état d'équilibre initial pour la matière qui forme une masse M donnée d'une phase en équilibre, on a le droit de parler de l'énergie, de l'entropie ou du potentiel thermodynamique de cette matière. En particulier, chaque fois qu'on

---

[1] De même, dans l'Analyse mathématique, on peut, au moyen de *coupures*, s'affranchir de certaines indéterminations.

peut obtenir la masse résultante M avec des masses $m_1, m_2, m_3, \ldots$ de certaines autres phases en équilibre, on peut voir dans ces dernières masses l'état initial à partir duquel seront définis, pour la masse résultante, l'énergie U, l'entropie S et les potentiels thermodynamiques

$$\psi = (U - ST)$$

ou

$$\zeta = (pv + U - ST).$$

Mais les nombres U, S, ψ, ζ qui seraient ainsi obtenus pour un échantillon de la phase considérée dépendraient du système particulier de composants à partir duquel on supposerait la phase reproduite. Même pour un système donné de composants, ces nombres seraient encore arbitraires dans une certaine mesure, lorsque ces composants ne seraient pas indépendants, l'une au moins des masses m_1, m_2, m_3, ... se trouvant alors arbitraire.

Il nous sera beaucoup plus commode de pouvoir regarder les nombres U, S, ψ, ζ comme fixés en même temps que la phase. Cela sera possible si nous convenons de prendre, comme état origine de la matière qui forme cette phase, les différents corps simples qui s'y trouvent unis, supposés séparés les uns des autres et ramenés chacun à un état fixé une fois pour toutes. Nous ferons cette convention.

De façon plus précise, considérons une phase pour laquelle on a défini un système de composants indépendants ou non.

Soit M la masse d'un échantillon arbitraire de cette phase. La composition élémentaire de cet échantillon est définie sans ambiguïté. En d'autres termes, les masses μ_1, μ_2, ... des corps simples qui se trouvent unis dans cet échantillon sont définies. D'autre part, une convention préliminaire aura fixé l'état choisi comme origine pour chacun de ces corps : ce sera, par exemple, pour le carbone, l'état diamant, à 500° sous la pression de 10 atmosphères; pour l'oxygène, l'état gazeux, à 0° sous la pression atmosphérique, et ainsi de suite. On voit dès lors que l'énergie, l'entropie et les potentiels de l'échantillon étudié sont fixés sans ambiguïté.

234. Variables indépendantes dont la connaissance définit l'énergie, l'entropie et les potentiels. — Supposons que, une fois l'équi-

libre établi, les seuls facteurs d'action par les variations desquels puisse agir le milieu extérieur soient la température et la pression [1].

Si ces facteurs varient, la matière étudiée se transforme. Nous admettrons que, du moins entre certaines limites, elle reste homogène (condition de continuité) formant toujours une phase unique.

Cette phase variable, pour laquelle on suppose toujours connu un système de composants, se présente alors comme fonction continue : des masses m_1, m_2, ..., de ces composants, qui mélangées forment une masse M de la phase; de la température T, et de la pression p.

Il revient au même de dire que cette phase est fonction des masses m_1, m_2, ...; de la température T, et du volume v de la masse M. Car en ce cas la pression est manifestement déterminée. En langage ordinaire cela revient à dire qu'une masse homogène contenue dans un corps de pompe est parfaitement déterminée quand on sait de quoi elle est faite, quand on connaît sa température, et quand on fixe la position du piston qui limite son volume.

Dès lors, U et S désignant toujours l'énergie et l'entropie de la masse résultante M, nous aurons droit d'écrire :

$$U = f_1(T, v, m_1, m_2, \ldots),$$
$$S = f_2(T, v, m_1, m_2, \ldots),$$

f_1 et f_2 étant deux fonctions continues des seules variables

$$T, \quad v, \quad m_1, \quad m_2, \quad \ldots,$$

qui sont indépendantes [2].

---

[1] L'intervention d'autres facteurs compliquerait l'exposition, et, dans l'état actuel des méthodes expérimentales, serait sans grand intérêt. Je ne pense pas qu'elle entraînerait des difficultés bien considérables. Si, par exemple, comme il pourrait arriver en certaines recherches, on se trouvait conduit à placer la phase étudiée dans un champ magnétique, il faudrait simplement introduire dans les équations qui vont suivre une variable indépendante en plus; on prendrait pour cette variable nouvelle non pas la valeur du champ, mais une grandeur qui serait au champ magnétique ce que le volume est à la pression, ou l'entropie à la température (qui par suite se présenterait comme le quotient d'une énergie d'aimantation par un champ). Les raisonnements se poursuivraient alors sans modification.

[2] Que les composants soient *indépendants* ou non, leurs masses peuvent varier indépendamment. Il y a là une petite complication de langage qui tient au terme choisi par Gibbs pour désigner ce genre de composants (note du n° 230).

235. Influences négligées. — Comme on le voit, nous négligeons, en écrivant ces équations, l'influence de la forme de la masse M sur l'énergie et l'entropie de cette masse. L'expérience nous enseigne que cette approximation entraîne, pour les formes semblables à une forme donnée, des erreurs relatives d'autant plus faibles que la masse M est plus grande. Plus tard seulement, nous chercherons à déterminer exactement cette influence, qui, pour certaines distributions de matière, peut devenir considérable (*phénomènes capillaires*).

J'ai à peine besoin de faire observer que nous négligeons également l'influence de la pesanteur sur la distribution de la matière étudiée; toutes les fois que l'on regarde une masse comme homogène, c'est-à-dire comme ayant mêmes propriétés aux différents niveaux où se trouvent ses parties, on fait l'approximation que je rappelle ici.

Il faut noter que, au contraire de ce qui se produit quant à l'influence de la forme, on a d'autant plus droit de négliger l'influence de la pesanteur qu'on raisonne sur une masse plus petite.

236. L'énergie d'une phase est fonction homogène de l'entropie, du volume et des masses composantes. — La seconde des équations précédentes définit T comme fonction de S, v, m_1, m_2, ... Remplaçant T par cette fonction dans la première équation, nous aurons

$$U = f(S, v, m_1, m_2, \ldots).$$

En d'autres termes, nous pouvons prendre comme variables indépendantes l'entropie, le volume et les différentes masses composantes, puis exprimer en fonction de ces variables chaque propriété mesurable de la masse résultante. Nous ferons désormais ce choix de variables, qui conduit à des relations simples, et, tout d'abord, nous allons montrer que l'*énergie est une fonction homogène de ces variables*.

Si l'on double en même temps les valeurs des variables v, m_1, m_2, ... sans changer la température, ce qui revient manifestement à réaliser en quantité double la phase résultante, l'énergie U et l'entropie S doivent doubler par là même. Plus généralement, si des valeurs particulières de U, S, v, m_1, m_2, ... vérifient l'équation précédente, les valeurs λU, λS, λm_1, λm_2, ... vérifieront

l'équation

$$\lambda U = f(\lambda S, \lambda v, \lambda m_1, \lambda m_2, \ldots);$$

U est donc une fonction homogène et du premier degré des variables S, v, m_1, m_2, ..., qui, par suite [1], vérifie l'identité

$$U = \frac{\partial U}{\partial S} S + \frac{\partial U}{\partial v} v + \frac{\partial U}{\partial m_1} m_1 + \ldots.$$

D'autre part, comme pour toute fonction continue de plusieurs variables, l'accroissement de la fonction U qu'entraînent des accroissements indépendants et très petits des différentes variables est égal à la somme de ceux qui seraient séparément dus à chacun de ces accroissements supposé produit seul, et l'on a

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial v} dv + \frac{\partial U}{\partial m_1} dm_1 + \ldots \text{ [2]}.$$

237. Grandeurs qui se trouvent mesurées par les dérivées partielles de l'énergie. — Nous allons chercher et trouver une signification remarquable aux dérivées partielles

$$\frac{\partial U}{\partial S}, \quad \frac{\partial U}{\partial v}, \quad \frac{\partial U}{\partial m_1}, \quad \ldots,$$

qui figurent dans les seconds membres de ces équations.

---

[1] Je rappelle que cette propriété des fonctions homogènes se démontre simplement en dérivant par rapport à λ, puis en faisant $\lambda = 1$.

[2] Il est bon de remarquer que, en certains cas singuliers, cette équation différentielle pourra ne pas être vérifiée. Tel sera le cas si, à du gaz chlorhydrique *pur* contenu dans une enceinte éclairée, on ajoute dx^g d'hydrogène, puis $35,5\,dx^g$ de chlore. La variation d'énergie totale n'est pas la somme des variations qui seraient séparément dues à l'introduction, soit de dx^g d'hydrogène, soit de $35,5\,dx^g$ de chlore. L'équation redeviendrait valable si, au lieu de gaz chlorhydrique pur, on avait un mélange de gaz chlorhydrique et de chlore, ou un mélange de gaz chlorhydrique et d'hydrogène.

De même, dans l'étude d'une surface

$$z = f(x, y),$$

on peut rencontrer certains points singuliers, analogues au sommet d'un cône, où il n'y a pas de plan tangent, en sorte que l'équation

$$dz = f'_x dx + f'_y dy$$

ne s'y trouve pas vérifiée.

Supposons d'abord que le volume et les masses composantes restent fixes, alors que l'entropie s'accroît de dS. Il est évident qu'on pourra réaliser ce changement par voie réversible, au moyen d'un thermostat de température à peine supérieure à T. La quantité de chaleur δQ_i alors reçue par le système sera (n° 178)

$$\delta Q_i = T\,\delta S.$$

D'autre part, et puisque le système est resté isolé chimiquement et mécaniquement, cette chaleur δQ_i mesure l'accroissement δU d'énergie du système (n° 131). On a donc

$$\delta U = T\,\delta S.$$

Enfin, et comme l'implique la notion de dérivée partielle, le quotient par δS de l'accroissement δU d'énergie qui résulte de cet accroissement δS quand les autres variables restent fixes, est précisément la dérivée partielle $\frac{\partial U}{\partial S}$. On a donc

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T.$$

De même, si nous supposons que l'accroissement dv de volume se produit seul, à entropie et masses composantes fixées, un raisonnement très analogue montre que l'accroissement d'énergie correspondant

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\,dv\right)$$

se réduit au travail $(-p\,dv)$ reçu par le système, d'où résulte

$$\frac{\partial U}{\partial v} = -p.$$

Reste à interpréter les dérivées partielles du type $\frac{\partial U}{\partial m_1}$.

238. Le potentiel chimique. — Observons que les dérivées

$$\frac{\partial U}{\partial S} \quad \text{et} \quad \frac{\partial U}{\partial v}$$

se trouvent numériquement égales, en valeur absolue, à deux facteurs d'action. La symétrie des notations employées peut suggérer

l'idée qu'une quelconque des dérivées partielles de l'énergie par rapport aux masses composantes correspond, elle aussi, à quelque facteur d'action.

Nous allons voir graduellement se préciser cette idée, qui, dans son origine et dans son développement, est entièrement due à Gibbs [1].

Guidés par cette impression vague qu'un composant a d'autant plus d'importance, vis-à-vis d'une phase, que l'accroissement d'énergie ∂U relatif à un même accroissement ∂m de ce composant est plus grand, nous dirons que *le potentiel chimique,* ou, plus brièvement, *le potentiel* d'un composant dans la masse homogène donnée a pour mesure la dérivée partielle $\frac{\partial U}{\partial m}$ relative à ce composant, et, désignant cette intensité par P, nous écrirons

$$P = \frac{\partial U}{\partial m}.$$

Suivant cette convention, et d'après ce qui précède, l'énergie U et sa différentielle totale dU vérifient les équations

$$(1) \qquad U = TS - pv + P_1 m_1 + P_2 m_2 + \ldots,$$

$$(2) \qquad dU = T\,dS - p\,dv + P_1\,dm_1 + P_2\,dm_2 + \ldots.$$

Il est bon d'observer dès maintenant qu'en différentiant l'équation (1) et tenant compte de l'équation (2), on obtient la relation simple

$$(3) \qquad O = S\,dT - v\,dp + m_1\,dP_1 + m_2\,dP_2 + \ldots,$$

dont nous ferons plus tard usage.

Incidemment, si l'on se rappelle les expressions des fonctions ψ (n° 179) et ζ (n° 197), on verra que l'équation (1) peut s'écrire

$$\psi = -pv + P_1 m_1 + P_2 m_2 + \ldots$$

ou

$$\zeta = P_1 m_1 + P_2 m_2 + \ldots.$$

---

[1] Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances* (*Transact. Connecticut Acad.*, 1873-1875). Une traduction française a été publiée par M. Le Chatelier.

239. Autres expressions analytiques du potentiel chimique. — L'équation

$$\psi = U - ST$$

entraîne la suivante :

$$d\psi = dU - S\,dT - T\,dS$$

et, par suite, remplaçant dU par l'expression qui vient d'être obtenue,

$$d\psi = -S\,dT - p\,dv + P_1\,dm_1 + P_2\,dm_2 + \ldots,$$

équation valable quelles que soient les variables indépendantes. Or nous avons vu (n° 235) qu'on pourrait choisir pour variables indépendantes T, v, m_1, m_2, ... *Si donc on fait ce choix*, on aura

$$-S = \frac{\partial\psi}{\partial T}, \qquad -p = \frac{\partial\psi}{\partial v}, \qquad P_1 = \frac{\partial\psi}{\partial m_1}, \qquad P_2 = \frac{\partial\psi}{\partial m_2}, \qquad \ldots.$$

Ainsi chaque potentiel est, par rapport à la substance correspondante, la dérivée partielle de l'énergie utilisable quand on choisit pour variables indépendantes la température, le volume et les masses composantes.

De même, si l'on choisit pour variables indépendantes la température, la pression et les masses composantes, on verra sans peine que

$$-S = \frac{\partial\zeta}{\partial T}, \qquad -v = \frac{\partial\zeta}{\partial p}, \qquad P_1 = \frac{\partial\zeta}{\partial m_1}, \qquad P_2 = \frac{\partial\zeta}{\partial m_2}, \qquad \ldots.$$

240. Le potentiel d'un composant est le même pour tous les échantillons d'une même phase. — Il résulte de l'homogénéité de la fonction U que les potentiels P sont indépendants de la quantité de phase que l'on considère, comme le sont la pression ou la température de cette phase.

Pour le voir, considérons deux échantillons d'une même phase ayant pour énergies U et U'. Ils sont nécessairement tels que l'on passe du premier au second en multipliant par un même facteur λ l'énergie, l'entropie, le volume et les masses composantes.

Nous voulons montrer que chaque composant a même potentiel dans les deux échantillons, c'est-à-dire que, par exemple,

$$\frac{\partial U}{\partial m_1} = \frac{\partial U'}{\partial m_1}.$$

Soit d'abord λ entier. On peut alors supposer le second échantillon partagé en λ morceaux identiques au premier, puis accroître dans chaque morceau d'une même quantité la masse du premier composant, les autres variables indépendantes restant fixes.

Il est alors manifeste que le rapport de l'accroissement d'énergie à l'accroissement de masse de ce composant a même valeur soit pour chaque morceau, soit pour le second échantillon, pris en bloc. Car on passe du premier rapport au second en multipliant par λ le numérateur et le dénominateur de ce rapport. Or, quand la masse ajoutée tend vers zéro, ces deux rapports égaux ont pour limites les dérivées partielles considérées, qui sont donc bien égales.

Le cas de $\lambda = \frac{p}{q}$ se ramène au précédent en observant qu'on peut alors partager le second échantillon en p morceaux, et le premier en q morceaux, tous identiques.

Nous avons, par conséquent, le droit de parler du potentiel d'un composant dans une phase, comme on parle de la pression ou de la température de cette phase, sans qu'il y ait lieu de préciser quelle quantité de phase on étudie. Nous pouvons de même parler de potentiel chimique en un point comme nous parlons de pression ou de température en un point. Nous voyons enfin que le potentiel d'un composant a forcément même valeur pour chaque point d'une phase en équilibre. Il ne peut donc y avoir équilibre quand on s'écarte de cette uniformité : nous retrouvons une propriété générale des facteurs d'action (n° 48).

241. **La définition donnée pour le potentiel chimique ne permet aucun doute entre deux valeurs différentes.** — Mais une autre question se présente. Une substance est regardée comme composant d'une phase lorsqu'elle appartient à un système de composants de cette phase; or il se peut qu'elle appartienne ainsi à deux systèmes de composants par ailleurs distincts, et l'on pourrait craindre que son potentiel n'ait une valeur fixée que lorsqu'on a précisé la façon dont on envisage la composition de la phase. Par exemple, une solution de sulfate de cuivre peut être regardée comme obtenue soit en mêlant de l'eau et du sulfate anhydre, soit en mêlant de l'eau et du sulfate hydraté. Sera-t-on conduit, suivant que l'on fait l'une ou l'autre convention, à attribuer à l'eau dans la solution

deux potentiels différents, ce qui ne laisserait guère d'intérêt à la notion de potentiel? Il n'en n'est pas ainsi, et cela résulte de la définition même des potentiels chimiques; pour avoir le potentiel de l'eau dans la solution de sulfate de cuivre, nous prenons une masse arbitraire de cette solution, puis, sans changer son volume et son entropie, sans laisser perdre de matière et sans en laisser entrer d'autre, nous lui ajoutons une petite masse ∂m d'eau; l'accroissement ∂U d'énergie correspondant est fixé par là sans qu'on ait à s'inquiéter du choix des corps qui, mêlés à l'eau, reproduisent la solution. Le quotient $\frac{\partial U}{\partial m}$, c'est-à-dire le potentiel de l'eau, est donc bien déterminé, quel que soit ce choix.

242. Potentiel d'un composant possible. — Il est manifeste que nous pouvons effectuer des opérations analogues dans le cas d'un composant possible (n° 229), et, par suite, définir le potentiel chimique de ce composant par rapport à la phase étudiée.

Par exemple, l'alcool n'est pas un composant réel d'une solution de sulfate de cuivre; mais il en est un composant possible, et nous pouvons, prenant cette solution comme point de départ, recommencer avec l'alcool les opérations qui nous ont donné le potentiel de l'eau dans la solution, c'est-à-dire ajouter, sans changer le volume ni l'entropie, une masse ∂m d'alcool, noter l'accroissement d'énergie ∂U correspondant, et former le quotient $\frac{\partial U}{\partial m}$, qui tendra vers une limite fixe quand ∂m tendra vers zéro. Cette limite sera le potentiel chimique de l'alcool relativement à la solution donnée.

243. Définition générale. — En résumé, nous devrons retenir la définition générale qui suit :

Si, à une masse homogène, échantillon d'une phase donnée, on ajoute une quantité infiniment petite d'une certaine substance, en laissant la masse homogène et sans changer son entropie ni son volume, l'accroissement d'énergie de la masse divisé par la quantité de substance ajoutée donne le potentiel chimique de la substance dans la phase donnée (Gibbs).

Si l'on se rappelle comment, par un choix convenable des variables indépendantes (n° 239), chaque potentiel se trouve exprimer une dérivée partielle de l'énergie utilisable ou de la fonction ζ,

on verra qu'on peut remplacer dans la définition précédente, sans qu'elle cesse d'être valable, les mots : *énergie, entropie* et *volume*, respectivement par *énergie utilisable, température* et *volume*, ou par *fonction* ζ, *température* et *pression*.

244. L'affinité chimique. — Il me paraît intéressant d'observer que, au fond, en introduisant la notion de potentiel, Gibbs a repris et précisé, en l'étendant au cas général des mélanges homogènes, la vieille notion d'*affinité chimique*.

Ce terme expressif ne doit pas être abandonné. On disait, en un langage certainement trop vague, qu'un corps a beaucoup d'affinité pour un autre lorsque leur union, à travail extérieur nul, « dégage beaucoup de chaleur ». De façon plus précise, nous dirons :

Si, à une masse homogène, échantillon d'une phase donnée, on ajoute une quantité infiniment petite d'une certaine substance en laissant la masse homogène, et sans changer son entropie ni son volume, la perte d'énergie de la masse, divisée par la quantité de substance ajoutée, mesure l'affinité chimique de la substance pour la phase donnée.

En nous reportant de nouveau au n° 239, nous verrions par exemple que, si c'est la température, et non l'entropie, qui reste invariable, ce sera le quotient de la perte d'énergie utilisable par la masse ajoutée qui donnera l'affinité chimique.

Ainsi l'affinité chimique est égale au potentiel chimique, changé de signe, et si on la désigne par $\mathcal{A}$, on devra écrire

$$\mathcal{A} = -\frac{\partial U}{\partial m} = -P,$$

et, par suite, en nous reportant aux équations du n° 238,

$$dU = T\,dS - p\,dv - \mathcal{A}_1\,dm_1 - \mathcal{A}_2\,dm_2 - \ldots,$$
$$U = TS - pv - \mathcal{A}_1 m_1 - \mathcal{A}_2 m_2 - \ldots.$$

Il revient au même de dire que l'affinité chimique, ou le potentiel chimique, agit comme facteur d'action.

Nous emploierons indifféremment dans la suite, et suivant que l'un ou l'autre semblera plus expressif, les mots *affinité* ou *potentiel*.

245. Potentiels proportionnels. — Le nombre qui mesure un potentiel dépend évidemment de l'unité de masse et varie proportionnellement à celle-ci. Mais le rapport de deux potentiels est indépendant de cette unité; car il est égal au rapport des accroissements d'énergie provoqués dans la phase étudiée par l'adjonction de masses égales de l'un ou de l'autre composant.

Nous verrons qu'en un très grand nombre de cas la comparaison de *masses proportionnelles* (n° 223) des différents corps purs conduit à des résultats plus simples que la comparaison de masses égales de ces corps. Lors donc que les composants seront des corps purs, il pourra être avantageux de considérer leurs *potentiels proportionnels,* obtenus, pour chaque composant, en multipliant le potentiel P par le nombre proportionnel M. On voit de suite que le rapport $\frac{\varpi'}{\varpi} = \frac{M'.P'}{M.P}$ de deux potentiels proportionnels est indépendant de l'unité de masse comme le rapport $\frac{P'}{P}$ et qu'il est égal au rapport des accroissements d'énergie provoqués dans la phase étudiée par l'adjonction de masses proportionnelles de l'un ou de l'autre composant.

On définira de même l'*affinité proportionnelle* d'un corps pur vis-à-vis d'une phase par l'égalité

$$a = \mathcal{A}_0 M = -\varpi.$$

On voit enfin que toute équation linéaire et homogène entre des potentiels proprement dits, ou entre des potentiels proportionnels, ne faisant intervenir que les rapports de ces potentiels, subsistera quand on changera l'unité de masse. Même remarque pour les affinités.

246. L'équilibre chimique entre deux groupes de composants. — La notion de potentiel chimique une fois acquise permet d'exprimer avec précision quelle sorte de dépendance existe entre les substances qui forment, pour une phase, un système de composants qualifiés *non indépendants* (n° 230).

Supposons d'abord que ces composants sont tous des corps purs, et considérons, pour fixer les idées, le mélange qu'on obtient en mêlant à haute température des masses

(1) $$m_{Cl},\quad m_{H_2O},\quad m_{HCl},\quad m_O$$

de chlore, d'eau, de gaz chlorhydrique et d'oxygène. Admettons comme un résultat d'expérience que ces quatre composants ne sont pas indépendants, en sorte qu'on peut obtenir la même phase en mêlant les masses

$$(2)\ (m_{Cl} + dm_{Cl}),\quad (m_{H_2O} + dm_{H_2O}),\quad (m_{HCl} + dm_{HCl}),\quad (m_O + dm_O),$$

un des accroissements dm, par exemple dm_{Cl}, étant arbitraire. Puisque les mélanges (1) et (2) sont identiques, ils doivent contenir la même quantité de chaque corps simple. Dès lors, un raisonnement très analogue à celui qui nous a permis (n° 225) d'écrire l'*équation d'une réaction,* et qu'il est inutile de refaire en détail, prouve que les dm vérifient nécessairement des relations que rassemble l'identité symbolique

$$dm_{Cl} + dm_{H_2O} + dm_{HCl} + dm_O = dx[2\,Cl + H_2O - 2\,HCl - O],$$

dans laquelle nous lirons, par exemple, que la masse dm_{HCl} s'obtient en multipliant la masse arbitraire dx par deux fois le nombre proportionnel du gaz chlorhydrique

$$dm_{HCl} = dx.2\,HCl.$$

Considérons alors le mélange auxiliaire

$$m_{Cl},\quad m_{H_2O},\quad (m_{HCl} - dx.2\,HCl),\quad (m_O - dx.O),$$

que je suppose avoir le volume et la température du mélange initial. On peut évidemment, le volume et la température étant maintenus fixes, retrouver ce mélange initial à partir du mélange auxiliaire, soit en ajoutant à ce dernier la matière $dx(2\,HCl + O)$, ce qui revient à mêler les masses (1), soit en lui ajoutant la matière $dx(2\,Cl + H_2O)$, ce qui revient à mêler les masses (2).

On résumera cette équivalence des deux adjonctions en disant que le groupe des substances chlore et vapeur d'eau d'une part, et le groupe des substances gaz chlorhydrique et oxygène d'autre part, *s'équilibrent* vis-à-vis du mélange considéré. On exprimera dans l'écriture cet ÉQUILIBRE CHIMIQUE par l'équation symbolique

$$2\,Cl + H_2O \rightleftarrows 2\,HCl + O \quad (^1)$$

(1) Le symbole $\rightleftarrows$ a été introduit par Van't Hoff.

qui s'énoncera dans le langage parlé : $(2\,Cl + H_2O)$ équilibre $(2\,HCl + O)$.

Il est évident que l'équilibre entre deux groupes de substances, ainsi que l'équation qui l'exprime, subsistent vis-à-vis de toute phase provenant du mélange des composants considérés, quelles que soient les proportions de ces composants, quel que soit le volume offert au mélange, et quelle que soit la température, pourvu que ces composants restent non indépendants. Dans l'exemple donné, l'équation d'équilibre applicable aux températures élevées n'aurait plus de sens à la température ordinaire (¹); les masses proportionnelles des quatre composants seraient bien toujours reliées par la relation identique

$$2\,Cl + H_2O = 2\,HCl + O,$$

mais on n'aurait plus le droit d'écrire

$$2\,Cl + H_2O \rightleftarrows 2\,HCl + O.$$

247. Relation entre les potentiels dans le cas d'équilibre chimique. — Raisonnons toujours sur le même exemple. Étant considéré un mélange quelconque de chlore, de vapeur d'eau, de gaz chlorhydrique et d'oxygène, nous avons vu qu'il est indifférent de lui ajouter, son volume et sa température restant fixes, soit la matière $dx\,(2\,Cl + H_2O)$, soit la matière $dx\,(2\,HCl + O)$: dans les deux cas, une fois l'équilibre établi, le mélange résultant est le même. Or nous avons établi (n° 239) l'équation générale

$$d\psi = -S\,dT - p\,dv + P_1\,dm_1 + P_2\,dm_2 + \ldots,$$

qui devient dans le premier cas (dT et dV étant nuls)

$$d\psi = P_{HCl}\,dm_{HCl} + P_O\,dm_O,$$

et dans le second cas

$$d\psi = P_{Cl}\,dm_{Cl} + P_{H_2O}\,dm_{H_2O},$$

les premiers membres sont égaux, les seconds le sont donc, et il

(¹) En effet, à cette température, les quatre composants sont devenus *pratiquement* indépendants, un état d'équilibre (apparent, ou réel?) du mélange correspondant à un seul système de valeurs des quatre masses composantes.

vient, en remplaçant les dm par les valeurs données

$$dx[P_{Cl}.2Cl + P_{H_2O}.H_2O] = dx[P_{HCl}.2HCl + P_O.O],$$

égalité numérique où les signes Cl, H_2O, H Cl et O désignent les nombres proportionnels des quatre composants. Enfin, nous rappelant que, par exemple, le produit $P_{Cl}.Cl$ du potentiel du chlore par le nombre proportionnel du chlore est égal au *potentiel proportionnel* ϖ_{Cl} du chlore, nous donnerons à l'équation qui précède la forme définitive

$$2\varpi_{Cl} + \varpi_{H_2O} = 2\varpi_{HCl} + \varpi_O.$$

Ainsi les potentiels proportionnels des substances en équilibre sont reliés par une relation linéaire et homogène qui correspond terme à terme, et avec les mêmes coefficients, à l'équation d'équilibre

$$2Cl + H_2O \rightleftarrows 2HCl + O.$$

248. Plus généralement, soit donné, pour une phase, un système de composants non indépendants et tels, par suite, qu'une certaine quantité de cette phase puisse être obtenue indifféremment en mêlant les masses

$$(1) \qquad m_1, \quad m_2, \quad \ldots$$

des différents composants, ou en mêlant les masses

$$(2) \qquad (m_1 + dm_1), \quad (m_2 + dm_2), \quad \ldots,$$

l'un au moins des accroissements dm étant arbitraire.

Supposons, comme dans l'exemple précédent, que précisément un seul dm est arbitraire. On se rend compte alors que, en conduisant le raisonnement de la même manière, on arrivera à diviser les composants en deux groupes ayant respectivement pour formules $A_1, A_2, \ldots$; $B_1, B_2, \ldots$ et tels qu'il soit indifférent, au point de vue du résultat obtenu, d'ajouter à un mélange d'ailleurs quelconque des composants considérés, soit la matière $dx(n_1A_1 + n_2A_2 + \ldots)$, soit la matière $dx(q_1B_1 + q_2B_2 + \ldots)$; alors on dira que les substances A équilibrent les substances B vis-à-vis du mélange et l'on écrira

$$n_1A_1 + n_2A_2 + \ldots \rightleftarrows q_1B_1 + q_2B_2 + \ldots.$$

Il en résultera, comme précédemment, une relation correspondante entre les potentiels proportionnels, qui s'écrira

$$n_1 \varpi_{A_1} + n_2 \varpi_{A_2} + \ldots = q_1 \varpi_{B_1} + q_2 \varpi_{B_2} + \ldots.$$

J'ai à peine besoin d'observer que les affinités proportionnelles $a_{A_1}, \ldots, a_{B_1}, \ldots$ vérifieront la même relation.

Il peut enfin arriver que plusieurs des accroissements dm soient arbitraires. Sans détailler la démonstration, j'admettrai qu'alors on peut décomposer le système donné de composants en systèmes partiels indépendants dont chacun se subdivise en deux groupes qui s'équilibrent comme il vient d'être dit. Si, par exemple, nous considérons un mélange gazeux obtenu en mêlant du perchlorure de phosphore, du trichlorure de phosphore, du chlore, du sel ammoniac, du gaz chlorhydrique et du gaz ammoniac, nous serons conduits à étudier les deux équilibres chimiques :

$$PCl_3 + Cl_2 \rightleftarrows PCl_5,$$
$$AzH_3 + HCl \rightleftarrows AzH_4Cl.$$

En résumé, nous avons atteint à la proposition importante qui suit :

Quand deux groupes de corps purs s'équilibrent vis-à-vis d'une phase, leurs masses proportionnelles d'une part, et leurs potentiels proportionnels dans cette phase, d'autre part, vérifient une même équation linéaire et homogène à coefficients entiers et généralement petits (¹).

249. L'équilibre entre composants qui ne sont pas des corps purs. — On peut répéter une grande partie des raisonnements qui précèdent dans le cas où les composants *non indépendants* que l'on considère ne sont pas des corps purs; mais, naturellement, on voit s'évanouir ce qui, dans le résultat obtenu, provenait de la loi des nombres proportionnels. Sans détailler, j'indique l'ordre des idées.

Le mélange étudié peut être obtenu indifféremment à partir des masses

$$m_1, \quad m_2, \quad \ldots$$

(¹) Appliquée aux mélanges dilués (gaz et solutions) cette loi deviendra la loi *d'action de masse*. On peut juger par là de son importance générale.

des composants non indépendants considérés, ou à partir des masses

$$(m_1 + dm_1), \quad (m_2 + dm_2), \quad \ldots;$$

pour simplifier, j'admets qu'un seul de ces dm est arbitraire. Et, par exemple, soit dm_1 choisi positif. Il faut (conservation de la masse)

$$dm_1 + dm_2 + \ldots = 0;$$

certains dm sont donc négatifs; groupons ensemble tous les dm_α qui ont le signe de dm_1, et ensemble tous les dm_β qui ont le signe contraire, nous aurons

$$dm_{\alpha_1} + dm_{\alpha_2} + \ldots = dm_{\beta_1} + dm_{\beta_2} + \ldots,$$

égalité qu'on pourra écrire

$$dx(A_1 + A_2 + \ldots) = dx(B_1 + B_2 + \ldots),$$

A_1, A_2, ... et B_1, B_2, ... désignant des masses finies des composants α_1, α_2, ... et β_1, β_2, ... qui, cette fois, ne sont pas des masses proportionnelles (ou du moins qui ne le sont pas toutes).

Toujours par des raisonnements analogues aux précédents, on verra qu'il est indifférent d'ajouter au mélange étudié l'une ou l'autre des matières que représentent les deux membres de l'équation précédente; on pourra donc dire que les substances α équilibrent les substances β vis-à-vis du mélange, et écrire

$$A_1 + A_2 + \ldots \rightleftarrows B_1 + B_2 + \ldots.$$

Enfin, également du fait qu'il est équivalent d'adjoindre au mélange l'une ou l'autre des matières $dx(A_1 + \ldots)$ ou $dx(B_1 + \ldots)$ résultera, entre les potentiels chimiques des composants, la relation linéaire et homogène

$$A_1 P_{\alpha_1} + A_2 P_{\alpha_2} + \ldots = B_1 P_{\beta_1} + B_2 P_{\beta_2} + \ldots,$$

les coefficients des P n'étant pas entiers, du moins en général. Cette relation, qui contient évidemment comme cas particulier la relation établie au cas de composants purs, a été formulée par Gibbs.

250. Constituants probables d'une phase. — Comme je l'avais annoncé, je ne me suis pas préoccupé du tout, jusqu'à présent, de

savoir *ce qu'il y a* dans une phase, mais bien uniquement de savoir avec quoi l'on peut la faire. Ainsi les propositions qui précèdent ont pu prendre la plus grande précision dont elles sont susceptibles.

Mais, à présent qu'elles sont acquises, il serait peu sensé de ne pas tenir compte de données simples et intuitives, sous le seul prétexte qu'il n'est pas facile de les exprimer en un langage concis et exempt de toute hypothèse.

Précisons : nous reconnaissons tous les propriétés du brome au travers de celles de l'eau bromée; par exemple, la couleur de la solution rappelle tout à fait celle de la vapeur de brome. Il n'y a pourtant pas identité, puisque le spectre d'absorption que donne la solution ne contient plus les fines cannelures qui se présentent pour le gaz; il en est ainsi pour les autres analogies; elles sont plus ou moins grandes, mais non pas complètes. Pour les exprimer au mieux, sans aller jusqu'à dire que le brome subsiste dans l'eau bromée, je dirai que le brome est un *constituant probable* de cette eau bromée. Nous savons d'ailleurs qu'il en est aussi un composant, dans le sens plus haut précisé (n° **227**).

Tous les degrés de probabilité seront possibles; dans le cas des mélanges gazeux, il y a souvent presque certitude, au point qu'on peut non seulement reconnaître mais doser les différents constituants par plusieurs méthodes différentes, ainsi que nous le verrons plus tard. Au contraire, il est souvent impossible d'avoir une opinion raisonnée sur la question de savoir si tel ou tel hydrate d'un sel est un constituant probable de la solution aqueuse de ce sel.

251. Phases régulières. — Tout ceci sera détaillé plus tard; je voudrais, cependant, en cette première et rapide indication, attirer de suite l'attention sur une division possible des phases en deux catégories importantes :

J'appellerai PHASE RÉGULIÈRE *toute phase dont les constituants probables forment pour cette phase un système de composants indépendants, et, par opposition,* PHASE IRRÉGULIÈRE *toute autre phase.*

Par exemple, un mélange gazeux d'hélium et d'argon est une phase régulière. Au contraire, la phase obtenue en vaporisant du

sel ammoniac est une phase irrégulière, car on y distingue aisément trois constituants probables (vapeur de sel ammoniac, gaz ammoniac et gaz chlorhydrique) qui forment bien une liste de composants, mais non indépendants. On voit que toute phase vis-à-vis de laquelle s'équilibrent chimiquement deux groupes de substances est irrégulière.

Puisqu'il peut y avoir doute sur le nombre et la nature des constituants probables, il arrivera, bien entendu, assez souvent qu'on ne pourra décider si une phase est régulière, mais, assez souvent aussi, on n'hésitera pas.

Comme nous verrons au cours de ce Traité, les phases régulières obéissent à des lois beaucoup plus simples que les phases irrégulières.

*
* *

PHASES COEXISTANTES.

252. Phases en relation chimique. — Les raisonnements qui précèdent sont relatifs au cas d'une phase chimiquement isolée. Nous allons lever cette restriction.

Précisant un peu une définition déjà indiquée (n° 194), nous dirons qu'une phase en équilibre est en *relation chimique* avec la matière extérieure quand un faible changement dans cette matière peut entraîner un changement dans la masse totale ou la composition de la phase étudiée, changement d'ailleurs faible, si l'équilibre primitif est stable. Par exemple, une masse d'eau bromée qui se maintient en équilibre au contact d'un mélange de chloroforme et de brome change si l'on ajoute une goutte de brome à ce mélange : elle est en relation chimique avec lui.

Il est certain que cette eau bromée resterait en équilibre si on l'isolait chimiquement en la versant dans un flacon de verre; mais il est certain aussi qu'il ne suffirait pas à une eau bromée de se trouver en équilibre dans un tel flacon pour demeurer en équilibre au contact du mélange donné de chloroforme et de brome. Plus généralement, nous sommes certains qu'une phase qui se trouve en relation chimique avec la matière extérieure vérifie toutes les conditions imposées à l'équilibre d'une phase isolée chimiquement, mais elle doit en outre en vérifier d'autres : ce sont ces conditions nouvelles que nous allons mettre en lumière.

253. Surfaces de séparation. — Cette étude sera simplifiée par le fait qu'il existe toujours, entre deux phases qui se trouvent en relation chimique l'une avec l'autre, une *surface de séparation* et non pas une *couche de passage* d'épaisseur notable à l'intérieur de laquelle on passerait de façon continue des propriétés de la première phase à celles de la seconde. Par exemple, si nous considérons encore le cas de l'équibre entre l'eau bromée et le chloroforme bromé, nous observerons que ces deux phases se touchent tout le long d'une certaine surface, jusqu'au voisinage de laquelle leurs propriétés se maintiennent sans modification. Nous admettrons comme un résultat d'expérience qu'il en est toujours ainsi. A la vérité, dans le cas de matières extrêmement visqueuses, comme les résines ou les verres ([1]), on peut bien réaliser entre deux phases une couche de passage ayant une épaisseur arbitraire. Mais l'expérience prouve en même temps qu'il n'y a plus, à proprement parler, relation chimique entre les deux phases, car, au moins pendant une observation de durée finie, un changement dans la composition de l'une des phases n'entraîne aucun changement dans la composition de l'autre phase ([2]).

Si enfin on objecte qu'une discontinuité véritable peut sembler difficile à comprendre, et, ce qui est plus sérieux, si l'on montre qu'on a réellement des raisons d'ordre expérimental pour croire que toute surface de séparation entre deux phases n'est en réalité qu'une couche de passage très mince, nous répondrons que, bien entendu, il suffit aux raisonnements qui vont suivre que cette couche de passage n'intéresse qu'une partie extrêmement petite des masses étudiées, en sorte qu'on puisse, sans erreur appréciable dans la distribution de ces masses, assimiler ces couches à des surfaces.

254. Complexes de phases. — Ceci rappelé, nous nommerons complexe de phases coexistantes, ou, plus brièvement, *complexe de phases* ([3]) tout système matériel isolé chimiquement, et fouré par *plusieurs phases en équilibre et en relation chimique les unes avec les autres.*

([1]) On verra (Livre II) que les verres sont des liquides fortement surfondus.

([2]) On voit bien qu'il s'agit là d'équilibres apparents, avec réactions extrêmement lentes.

([3]) Expression proposée par Roozeboom.

Par définition, une phase ne correspond à aucune masse déterminée; il en sera donc ainsi pour la notion plus générale de complexe de phases, *et nous regarderons comme deux échantillons différents d'un même complexe deux systèmes matériels qui sont formés des mêmes phases, prises respectivement en quantités arbitraires,* en sorte qu'on passe du premier système au second, simplement en multipliant par certains nombres les quantités des différentes phases qui le forment. Ce point est important et ne doit pas être oublié.

255. **Composants d'un complexe de phases.** — Nous généraliserons pour les complexes de phases la définition d'un système de composants donnée dans le cas d'une seule phase (n° 227) en disant :

Plusieurs corps forment un système de composants d'un complexe s'ils satisfont aux conditions suivantes :

1° *On peut reproduire un échantillon quelconque du complexe en mêlant des quantités convenables de ces corps à l'intérieur d'une enceinte chimiquement isolante;*

2° *On peut, tout au moins entre certaines limites, faire varier de façon continue et indépendante chacune de ces quantités, sans changer le nombre des phases, mais en provoquant des changements continus dans la nature ou du moins dans la quantité de certaines de ces phases* (1).

La seconde condition est une condition de continuité, qui, par exemple, nous empêchera de dire que le sodium et le chlore forment un système de composants du complexe de deux phases que réalise du chlorure de sodium en fusion (2).

On peut regarder comme un échantillon remarquable du complexe étudié celui qu'on obtient en donnant à toutes les phases, sauf à une, des masses infiniment petites. Il faut, d'après la définition, pouvoir le former avec les composants du complexe; cela

(1) Par exemple, à un complexe de phases formé d'éther et d'eau, on peut ajouter une goutte d'éther ou une goutte d'eau, sans faire disparaître de phase et sans en faire apparaître.

(2) Au contraire, l'iode et le chlore peuvent être regardés comme composants du complexe de phases obtenu par fusion du chlorure d'iode, car on peut dissoudre dans la phase liquide un léger excès d'iode ou de chlore.

revient à dire qu'en prenant des quantités convenables de ces corps on pourra reproduire séparément chacune des phases du complexe donné. Il se pourra, d'ailleurs, que, pour certains composants, ces quantités s'abaissent alors à zéro; de tels composants sont composants du complexe sans l'être de la phase considérée. Mais en tout cas, et c'est le résultat que je voulais indiquer, tout système de composants du complexe contient un système de composants pour chaque phase du complexe.

Nous serons forcés, plus souvent que dans le cas d'une seule phase, de choisir des composants purs. Considérons, par exemple, le complexe de deux phases, liquide et gazeux, qu'on obtient en chauffant de l'eau rougie dans un tube scellé, de volume convenable; on trouvera que les deux phases n'ont pas la même composition brute et qu'aucune d'elles ne pourrait être formée en mélangeant du vin et de l'eau. Ces deux matières ne formeront donc pas un système de composants du complexe, car elles n'en peuvent pas reproduire un échantillon quelconque.

256. **Le complexe résultant est supposé déterminé sans ambiguïté.** — Comme dans le cas d'une phase isolée (n° 228), il doit être entendu que les conditions dans lesquelles on effectue le mélange des composants sont telles que l'état terminal du système soit un équilibre stable et déterminé sans ambiguïté.

Cette convention nous oblige à faire une remarque relativement aux effets produits par l'agitation d'un complexe de phases.

Considérons le système que l'on peut obtenir en versant, sur une masse donnée de sucre, de l'alcool et de l'eau en quantités trop petites pour dissoudre tout le sucre. Si l'on ne spécifiait pas que l'équilibre final doit résister à l'agitation, c'est-à-dire en somme au contact entre deux phases différentes, supposées d'abord séparées par d'autres phases, on pourrait réaliser une infinité de sytèmes en équilibre avec les trois masses données. On pourrait imaginer, par exemple, que le sucre est formé d'un cristal fermant hermétiquement la communication entre deux récipients entre lesquels on partagerait, de façon arbitraire, la masse d'eau et la masse d'alcool. Il se formerait deux solutions sucrées, et il y aurait équilibre, mais cet équilibre serait détruit, si, broyant le cristal non dissous, on mettait en contact les deux phases liquides.

Quand nous parlerons d'un complexe de phases en équilibre, nous admettrons toujours, à moins que le contraire ne soit formellement spécifié, que cet équilibre est réalisé après agitation, nous conformant, d'ailleurs, ainsi aux conditions ordinaires d'expérience.

257. Composants indépendants d'un complexe de phases. — La définition donnée pour le cas d'une phase peut être répétée presque sans changement :

Un système de composants d'un complexe de phases forme un système de composants indépendants de ce complexe, si les masses $m_1, m_2, m_3, \ldots$ de ces composants qui, une fois mélangées, reproduisent l'échantillon du complexe où les différentes phases ont des masses $M', M'', M''', \ldots$ choisies arbitrairement, se trouvent fixées par là même sans aucune ambiguïté; au contraire, ces composants ne sont pas indépendants si, malgré le choix de $M', M'', M''', \ldots$, les masses $m_1, m_2, m_3, \ldots$ restent dans une certaine mesure indéterminées, en sorte qu'on puisse choisir arbitrairement pour l'une d'elles toute valeur d'un certain intervalle (m', m'').

Il résulte de là que tout système de composants indépendants d'un complexe contient un système de composants indépendants pour chaque phase du complexe (1).

Comme dans le cas d'une phase unique (n° 230), le nombre des substances qui forment un système de composants indépendants d'un complexe peut être inférieur, égal ou supérieur à celui des corps simples qui figurent dans le complexe. On peut supposer qu'il ne lui serait jamais supérieur en présence d'agents catalytiques appropriés, amenant au même état tous les complexes qui ont même composition élémentaire. On aurait ainsi un complexe d'*énergie dissipée*.

Toujours comme pour une phase unique (n° 232), il peut arriver que, suivant les conditions imposées au complexe, on doive le considérer comme admettant tel ou tel nombre de composants indépendants; nous en verrons ultérieurement des exemples (2).

---

(1) Car cette phase peut être régardée comme la limite d'un échantillon du complexe (M' fini, $M'' = M''' = \ldots = 0$).

(2) Pour en citer un tout de suite, le complexe de deux phases solide et liquide,

Seulement, suivant qu'on fera tel ou tel choix, l'ensemble des complexes qu'on peut atteindre par variation continue de composition à partir d'un complexe donné sera plus ou moins vaste; la *variance* sera plus ou moins grande.

258. Énergie, entropie, potentiels thermodynamiques d'un complexe. — Nous admettrons que l'énergie et l'entropie d'un complexe de phases sont données respectivement par la somme des énergies et des entropies de ces phases.

Cela revient à généraliser une approximation déjà faite (n° 235) en admettant que les variations dans la forme ou la grandeur des surfaces de séparation des différentes phases ne modifient pas sensiblement l'énergie ou l'entropie du complexe, tout au moins tant que les phases ne se partagent pas en fragments extrêmement petits (émulsions).

On a dès lors le droit d'écrire

$$dS = dS' + dS'' + \ldots$$

et

$$dU = dU' + dU'' + \ldots,$$

Si l'on utilise l'expression trouvée (n° 238) dans le cas d'une seule phase, cette dernière équation prend la forme

$$\begin{aligned} dU = &+ T'\,dS' - p'\,dv' + P'_1\,dm'_1 + P'_2\,dm'_2 + \ldots (1^{re}\text{ phase}) \\ &+ T''\,dS'' - p''\,dv'' + P''_1\,dm''_1 + P''_2\,dm''_2 + \ldots (2^{e}\text{ phase}) \\ &+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (\text{autres phases}). \end{aligned}$$

Le système est en équilibre; on peut donc être assuré que les différentes phases ont la même température $T = T' = T'' = \ldots$; il suffit, pour le comprendre, de se reporter à la façon même dont on a défini la température [1].

Cette uniformité dans la température et la condition admise

$$dS = dS' + dS'' + \ldots$$

---

obtenu par fusion partielle de cristaux de trichlorure d'iode, peut être regardé comme admettant pour composants indépendants, ou bien le trichlorure d'iode seul, ou bien du chlore et de l'iode.

[1] Il est singulier qu'on ait cru devoir faire cette démonstration sans s'apercevoir qu'elle contenait forcément un cercle vicieux.

entraînent la relation

$$dU - T\,dS = (dU' - T'dS') + (dU'' - T''dS'') - \ldots,$$

et, plus brièvement,

$$d\psi = d\psi' + d\psi'' + \ldots,$$

l'énergie utilisable du complexe étant, par suite, la somme des énergies utilisables de ses phases. On verrait de même que le potentiel thermodynamique ζ du complexe est la somme de ceux qui sont relatifs aux différentes phases.

L'équation qui précède peut s'écrire, en y remplaçant le second membre par son expression développée,

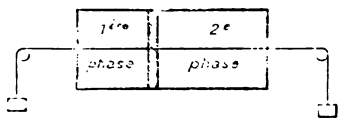
$$\begin{aligned} d\psi = &- p'dv' + P'_1\,dm'_1 + P'_2\,dm'_2 + \ldots \\ &- p''dv'' + P''_1\,dm''_1 + P''_2\,dm''_2 + \ldots \\ &- \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}$$

En nous rappelant que, pour tout système en équilibre stable, l'énergie utilisable est minimum (n° **198**), nous allons pouvoir simplifier ce résultat et prouver que non seulement la température, mais aussi la pression et aussi le potentiel chimique de chacun des composants, possèdent la même valeur pour toutes les phases du complexe.

259. La pression a même valeur pour toutes les phases du complexe (¹). — Il suffit évidemment de faire la démonstration dans le cas d'un complexe de deux phases.

Admettant toujours que la forme des surfaces de séparation est sans influence appréciable sur l'énergie et l'entropie, par suite sur

Fig. 37.



l'énergie utilisable du complexe, nous pourrons supposer que les deux phases emplissent un corps de pompe et s'y trouvent séparées

(¹) A la rigueur, on pourrait se passer de la démonstration qui suit, et considérer comme suffisamment intuitive la proposition avancée.

par une surface plane. Nous pourrons, sans rompre l'équilibre, isoler chimiquement les deux phases l'une de l'autre par un piston placé le long de cette surface, sollicité sur ses deux faces par deux fils que tendent des poids d'abord égaux, et d'ailleurs arbitraires. Mettons sur l'un de ces poids une très légère surcharge, l'équilibre est rompu; comme il était supposé stable, la déformation est très petite et correspond à des accroissements dv', dv'' de volume des deux phases. Supprimons la surcharge, le système étant maintenu à température constante : le complexe reprend spontanément, sans travail extérieur, son état primitif; son énergie libre ne peut donc aller qu'en décroissant; or, tous les dm sont nuls; la variation d'énergie utilisable de la première phase, qui subit alors l'accroissement de volume dv', se réduit donc au terme

$$d\psi' = -p'\,dv';$$

de même on a

$$d\psi'' = -p''\,dv'';$$

il faut donc

$$d\psi = -p'\,dv' - p''\,dv'' \leqq 0,$$

mais la variation totale de volume est nulle

$$dv' + dv'' = 0 \qquad \text{ou} \qquad dv'' = -dv';$$

on doit donc avoir

$$dv''(p' - p'') \geqq 0,$$

quelle que soit la surcharge d'abord choisie et, par suite, en particulier, quel que soit le signe de dv''; l'inégalité n'est donc vérifiable que si

$$p' - p'' = 0,$$

c'est-à-dire si la pression a même valeur dans les deux phases contiguës considérées.

260. Tout composant commun à deux phases du complexe a même potentiel dans ces deux phases (ou même affinité pour ces deux phases). — Ici encore nous pouvons manifestement nous limiter au cas d'un complexe de deux phases. Soient v', v'' les volumes de ces deux phases; imaginons ces volumes d'abord vides et séparés par une cloison rigide. Mélangeons dans le premier volume, à la température donnée, les masses

$$m'_1 + dm'_1, \qquad m'_2, \qquad m'_3, \qquad \ldots$$

des différents composants : mélangeons de même dans le second volume les masses

$$m'_1 - dm'_1, \quad m'_2, \quad m'_3, \quad \ldots$$

de ces composants. Supposons, de plus, ce qui est toujours possible,

$$dm'_1 - dm'_1 = 0.$$

Perçons alors la cloison ou supprimons-la de manière quelconque ; nous nous trouvons en définitive avoir mélangé, dans le volume donné à la température donnée, ce qu'il faut pour former le complexe considéré ; ce complexe, qui, pour cette matière, est l'état d'équilibre stable, se réalisera donc spontanément, une fois la cloison supprimée, avec un accroissement d'énergie utilisable négatif ou nul,

$$d\psi \leq 0.$$

Or les termes $d\psi'$ et $d\psi''$, dont $d\psi$ est la somme, se réduisent manifestement à

$$d\psi' = P'_1\, dm'_1,$$
$$d\psi'' = P''_1\, dm''_1 = -P''_1\, dm'_1,$$

et l'on doit avoir

$$dm'_1 (P'_1 - P''_1) \leq 0$$

pour toute valeur, positive ou négative, de dm'_1, ce qui exige

$$P'_1 = P''_1.$$

En d'autres termes :

Le potentiel chimique d'un composant, comme la pression ou la température, se maintient le même au travers de toutes les phases d'un complexe en équilibre, de toutes celles du moins qui admettent ce composant (Gibbs) ;

ou encore :

Tout composant d'un complexe a même affinité pour les phases de ce complexe, pour toutes celles du moins qui admettent ce composant.

Il est à peine utile de faire observer à quel point la proposition qu'on vient d'établir simplifiera la recherche des potentiels (ou des affinités) dans une phase. Par exemple, nous verrons par la suite

qu'on peut facilement calculer le potentiel d'un composant dans un mélange gazeux; on saura donc du même coup calculer le potentiel d'un composant dans toute phase solide ou liquide en équilibre avec un mélange gazeux.

Puisque le potentiel d'un même composant garde une valeur uniforme au travers d'un complexe en équilibre, la formule donnée précédemment (n° 258) pour exprimer l'accroissement d'énergie d'un tel complexe devient, après addition des termes de même coefficient,

$$dU = T\,dS - p\,dv + P_1\,dm_1 + P_2\,dm_2 + \ldots,$$

cette équation est la même que dans le cas d'une phase unique.

261. Équilibre chimique vis-à-vis d'un complexe. — Nous pourrons donc déduire de cette équation les mêmes conséquences relativement à l'équilibre chimique entre deux groupes de composants, qui sera exprimé par une équation symbolique

$$n_1 A_1 + \ldots \rightleftarrows q_1 B_1 + \ldots,$$

et, comme dans le cas d'une phase unique (n° 248), les potentiels proportionnels de ces composants, supposés purs, seront reliés par l'équation

$$n_1 \varpi_{A_1} + \ldots = q_1 \varpi_{B_1} + \ldots.$$

Mais un caractère nouveau s'introduit du fait que les composants A... B... ne sont pas nécessairement tous des composants d'une même phase du complexe. Considérons, par exemple, le complexe formé vers 800° par du fer solide, de l'oxyde magnétique de fer et un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau. Ces quatre substances forment évidemment un système de composants du complexe, mais non indépendants, et le groupe (fer + eau) équilibre le groupe (oxyde + hydrogène), suivant l'équation

$$3\,Fe + 4\,H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4\,H_2.$$

Or la phase gazeuse ne contient pas de trace appréciable de fer ou d'oxyde de fer.

262. L'affinité (ou le potentiel) chimique, facteur d'action. — Nous avons prouvé que l'uniformité de chaque potentiel chimique dans un complexe et, par suite, de chaque affinité, est une condi-

tion nécessaire d'équilibre. En d'autres termes, on peut être assuré que, si les affinités d'un même composant, commun à deux phases en relation chimique, n'ont pas même valeur pour ces deux phases, il se passera quelque chose, et cela nous donne droit de dire que *l'affinité chimique est un facteur d'action*, comme la température (n° 61) ou la pression (n° 50). Mais il ne s'ensuit pas avec évidence qu'il ne se produira rien chaque fois que les affinités seront égales, ainsi que les pressions et les températures. Cela paraît toutefois bien vraisemblable, et nous admettrons que, si l'on amène au contact, par exemple en ouvrant un robinet qui les sépare, deux phases isolément en équilibre, ayant la même température, la même pression, et formées des mêmes composants avec les mêmes affinités, l'équilibre subsiste.

En d'autres termes, nous admettons que nous avons résolu de manière complète la question de savoir quelles conditions sont imposées à une phase du fait de sa coexistence avec d'autres phases (n° 252), en démontrant que la température, la pression et chaque potentiel chimique (ou chaque affinité) y doivent avoir même valeur que dans ces autres phases.

263. L'équivalence des phases. — De là résulte immédiatement que, si trois phases admettent les mêmes composants et si deux d'entre elles restent *séparément* en équilibre au contact de la troisième, elles resteront en équilibre si on les met au contact l'une de l'autre. C'est la loi de l'*équivalence des phases*, énoncée pour la première fois par M. Le Chatelier [1].

J'insisterai toutefois sur le fait qu'il ne suffit pas que deux phases aient mêmes composants et soient séparément en équilibre avec une même troisième pour qu'on soit assuré de leur *équivalence;* il faut encore que tous ces composants soient des composants de la phase de comparaison. Par exemple, deux liquides formés tous les deux de sucre, d'alcool et d'eau, et tous les deux en équilibre avec des cristaux de sucre, ne resteront pas en général en équilibre si on les mélange (n° 256).

264. Cloisons semi-perméables. — Un cas remarquable où deux phases, séparément en équilibre avec une même troisième, ne

---

[1] *Les équilibres chimiques*. Paris, 1888.

peuvent rester en équilibre au contact l'une de l'autre, se trouvera réalisé si deux phases du complexe étudié sont séparées par une cloison dite *semi-perméable* (1) et définie par les propriétés suivantes :

1° Elle est supposée rigide, immobile et fixée aux parois de l'enceinte où se trouve le complexe, qu'elle divise par là même en deux parties isolées mécaniquement, de volumes v' et v'', supposés très grands par rapport à celui de la cloison (2).

2° Mais elle n'isole pas chimiquement ces deux parties, et se trouve, en effet, constituée par une phase qui possède en commun avec les phases qu'elle sépare certains composants, A et seulement ceux-là.

On peut, en admettant l'existence d'une pareille cloison et, bien entendu, en convenant de ne pas la briser dans les opérations qu'on effectue (par exemple *en agitant*), chercher ce qui subsiste des raisonnements par lesquels nous avons établi l'uniformité des différents facteurs de transformation au travers d'un complexe de phases en équilibre. On trouve alors sans difficulté que, de part et d'autre de la paroi, la température garde une même valeur, ainsi que le potentiel chimique d'un quelconque des composants A, mais qu'on ne peut plus démontrer que la pression reste la même, ainsi que le potentiel chimique de tout autre composant B.

Ces notions se trouveront précisées par la suite.

265. La notion de potentiel chimique pourrait devenir aussi intuitive que celle de tout autre facteur d'action. — Le lecteur a certainement observé que, tandis que chaque facteur physique d'action avait été dès l'abord défini (Chap. II), nous avons attendu d'avoir élucidé la notion d'énergie pour définir le potentiel chimique.

Je pense pourtant qu'il n'y a pas là dissymétrie fondamentale, et que, si l'exposition adoptée s'est trouvée plus commode, c'est simplement parce que l'emploi de parois semi-perméables n'entre pas dans notre expérience familière.

---

(1) Nous avons déjà fait intervenir de semblables cloisons dans nos raisonnements (n° 145).

(2) En sorte que les variations du volume de cette cloison soient des infiniment petits du deuxième ordre.

On peut en effet se rappeler que, pour définir commodément chaque facteur, on a supposé isolé vis-à-vis des autres facteurs le système étudié (*voir,* par exemple, n° 57, note 1). Une marche analogue conduirait, pour comparer deux phases qui admettent le composant A, à les séparer par une paroi perméable seulement à ce composant. Les deux phases auraient même potentiel vis-à-vis de A si aucun déplacement de matière ne résultait de ce contact. Dans le cas contraire, on conviendrait de dire que le potentiel de A était plus faible dans la phase qui gagne de la matière. Ainsi les potentiels de toutes les phases imaginables, vis-à-vis de A, pourraient être classés par valeurs croissantes aussi bien que leurs températures.

En résumé, nous pouvons considérer comme bien établie la profonde analogie des différents facteurs d'action, physiques ou chimiques, et de même l'analogie entre l'entropie, le volume et les masses composantes.

CHAPITRE IX.

LA RÈGLE DES PHASES.

266. Ensembles de complexes. — Reprenons le cas général d'un complexe de phases qui reste en équilibre, quelle que soit la façon dont les phases se trouvent disposées après agitation (n° 256).

Nous allons considérer tous les complexes que l'on peut obtenir à partir du complexe donné, lorsqu'on fait varier de façon continue les valeurs des différents facteurs d'action en restant assujetti à cette condition que le nombre des phases demeure invariable. Tous ces complexes forment ce que j'appellerai un *ensemble de complexes* (¹).

On conçoit que, à l'intérieur d'un même ensemble, les variations des différents facteurs puissent n'être pas indépendantes. Pour prendre l'exemple le plus simple, si nous considérons le complexe formé par un liquide pur et sa vapeur, nous savons bien qu'on ne peut faire varier arbitrairement à la fois la température et la pression sans faire disparaître une des deux phases. On doit à Gibbs d'avoir posé clairement le problème, dans le cas général, et d'avoir su le résoudre en indiquant le nombre des relations qui restent forcément vérifiées par les valeurs des différents facteurs, pression, température et potentiels chimiques, lorsqu'il se produit une transformation continue qui respecte le nombre des phases.

Ce résultat important se présente, ainsi que nous allons le voir, comme une conséquence de l'uniformité de ces facteurs au travers d'un complexe en équilibre.

(¹) Cette notion d'*ensemble* est implicitement contenue dans tous les raisonnements par lesquels on peut établir la règle des phases. Il me paraît utile de la signaler et de la bien mettre en évidence.

267. Remarque préliminaire. — Nous avons admis (n° 234) que le choix de la température, du volume et des masses composantes suffit à déterminer l'état de la masse résultante et, par suite, la pression et les potentiels de la phase dont cette masse est un échantillon. D'autre part, si l'on multiplie par un même facteur le volume et chacune des masses composantes, on ne change ni la pression p, ni le potentiel P de chacun des composants, car cela revient simplement à réaliser deux échantillons différents d'une même phase. Il suffit donc, pour déterminer chacune de ces grandeurs, de choisir la température T et les quotients $\frac{m_1}{v}, \frac{m_2}{v}, \ldots$ des masses composantes par le volume du mélange résultant, en sorte qu'on a le droit d'écrire

$$p = f\left(\mathrm{T}, \frac{m_1}{v}, \frac{m_2}{v}, \ldots\right),$$
$$\mathrm{P} = g\left(\mathrm{T}, \frac{m_1}{v}, \frac{m_2}{v}, \ldots\right).$$

Le quotient $\frac{m_1}{v}$ est la concentration c_1 qu'aurait la première masse composante si elle occupait seule et de façon homogène le volume v [1]; de même, remplaçant $\frac{m_2}{v}$ par c_2, $\frac{m_3}{v}$ par c_3, ..., nous aurons

$$p = f(\mathrm{T}, c_1, c_2, \ldots),$$
$$\mathrm{P} = g(\mathrm{T}, c_1, c_2, \ldots),$$

268. Démonstration de la règle des phases. — Ceci posé, considérons un complexe de φ phases formé de n composants *indépendants,* et portons d'abord notre attention sur une des phases de ce complexe. Nous pourrons écrire

$$(1) \qquad p = f(\mathrm{T}, c_1, c_2, \ldots)$$

et, d'autre part,

$$(2) \qquad \left\{\begin{array}{l} \mathrm{P}_1 = g_1(\mathrm{T}, c_1, c_2, \ldots), \\ \mathrm{P}_2 = g_2(\mathrm{T}, c_1, c_2, \ldots), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right.$$

Le nombre des potentiels P est égal à celui des composants,

[1] Évidemment, ceci ne suppose en rien que cette répartition de la masse m_1 soit effectivement possible.

donc à celui des concentrations c, en sorte que les équations précédentes peuvent aussi bien être regardées comme définissant les c en fonction des P que les P en fonction des c, et l'on peut écrire, en les supposant résolues par rapport aux c,

$$\begin{aligned} c_1 &= h_1(T, P_1, P_2, \ldots), \\ c_2 &= h_2(T, P_1, P_2, \ldots), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots; \end{aligned}$$

donc, en remplaçant les quantités c par les fonctions h dans l'équation (1) qui donne la pression, nous aurons, pour la première phase étudiée,

$$p = F_1(T, P_1, P_2, \ldots),$$

équation qui relie la pression et la température du complexe avec les potentiels de ceux des composants indépendants de ce complexe qui forment un système de composants indépendants pour la première phase.

Répétant le même raisonnement pour une seconde phase du complexe, nous verrons que cette pression, cette température et les potentiels de ceux des composants indépendants du complexe qui sont composants indépendants de la seconde phase vérifient une autre équation, déterminée en même temps que la seconde phase

$$p = F_2(T, P_1, P_2, \ldots),$$

et ainsi pour chaque phase du complexe.

Mais, comme la pression et la température, le potentiel de chaque composant a même valeur pour toutes les phases qui admettent ce composant. On est donc assuré que les φ équations

$$\begin{aligned} p &= F_1(T, P_1, P_2, \ldots), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ p &= F_\varphi(T, P_1, P_2, \ldots), \end{aligned}$$

qui relient la pression et la température avec les n potentiels, sont compatibles [1].

Si les n composants considérés n'étaient pas indépendants,

---

[1] On voit qu'il n'est pas du tout nécessaire que les n potentiels figurent *tous* à la fois dans chacune, ou même tous à la fois dans une seule de ces équations, mais chacun d'eux figure dans une ou plusieurs de ces équations.

leurs intensités seraient, de plus, reliées par certaines relations (n° 246). Mais nous avons supposé qu'ils sont indépendants. Nous admettrons, en conséquence, qu'il n'existe pas d'autre relation entre les $(n + 2)$ facteurs d'action.

Nous admettrons de plus, ce qui est très vraisemblable, mais pas tout à fait évident, que les φ relations précédentes sont distinctes. En langage ordinaire, cela revient à affirmer que la fonction qui relie la pression à la température et aux potentiels ne peut être identiquement la même pour deux phases différentes, en équilibre l'une avec l'autre.

Enfin, nous admettrons que le nombre des phases ne peut être supérieur à $(n + 2)$; s'il en était autrement, les φ équations précédentes seraient plus nombreuses que les $(n + 2)$ variables qu'elles relient, et devraient cependant être compatibles. Nous écarterons cette hypothèse comme peu vraisemblable, sans pouvoir démontrer qu'elle est contradictoire.

On voit dès lors qu'on pourra choisir arbitrairement, tout au moins entre certaines limites de grandeur, les valeurs de $(n + 2 - \varphi)$ facteurs d'action, et qu'alors les autres seront déterminées par les équations précédentes.

Le nombre positif ou nul $(n + 2 - \varphi)$ sera par définition la VARIANCE V de chacun des complexes qui forment l'ensemble considéré [1], et l'on écrira

$$V = n + 2 - \varphi.$$

C'est ce résultat qui forme la *règle des phases*.

En d'autres termes, si l'on considère un complexe de φ phases formé de n composants indépendants, et si l'on donne des accroissements arbitraires à $(n + 2 - \varphi)$ des $(n + 2)$ facteurs : pression, température et potentiels, on retrouvera un autre complexe de φ phases appartenant au même *ensemble* que le premier complexe.

Un énoncé en langage ordinaire sera utile. Je proposerai l'énoncé suivant :

---

[1] On l'appelle aussi parfois *degré de liberté* d'un complexe de cet ensemble. Le mot *variance* est dû à Trevor, ainsi que les termes *invariant, variant, divariant*, etc. que l'on rencontrera plus loin.

La variance à l'intérieur d'un ensemble de complexes est égale à la différence entre le nombre des facteurs d'action qui assurent l'équilibre et le nombre de phases imposé aux complexes de cet ensemble.

ou, plus simplement, mais avec moins de précision :

La variance à l'intérieur d'un ensemble est égale au nombre des facteurs d'action diminué du nombre des phases.

Cet énoncé, sous l'une ou l'autre forme, a l'avantage de pouvoir s'étendre aux cas où l'on ferait intervenir d'autres facteurs physiques d'action que la température et la pression.

269. Comment fixera-t-on, dans la pratique, l'arbitraire dont on reste maître? — Pratiquement, comme il arrive souvent qu'on ne sait pas calculer les potentiels en fonction des données expérimentales, on pourrait être quelque peu embarrassé pour choisir « arbitrairement » les valeurs de $(n + 2 - \varphi)$ facteurs d'action. Mais il revient au même, ou de les choisir, ou d'ajouter aux φ relations déjà existantes $(n + 2 - \varphi)$ relations nouvelles entre ces facteurs. Il suffira pour cela d'assigner des valeurs arbitraires à $(n + 2 - \varphi)$ fonctions de ces facteurs, fonctions choisies parmi celles qui s'expriment facilement à partir des données expérimentales.

270. Tel est le cas pour chacune des quantités c relatives à l'une des phases du complexe, quantités qui, nous l'avons vu, sont reliées aux facteurs d'action par des relations

$$c = h(T, P_1, P_2, \ldots),$$

On pourra donc choisir arbitrairement $(n + 2 - \varphi)$ des quantités suivantes : pression, température et quantités c relatives à une des phases. Le complexe sera alors complètement déterminé [1].

---

[1] Ne pas oublier qu'il s'agit de la nature, et non de la quantité de chaque phase.

Si, par exemple, on étudie les complexes formés de chloroforme et de sulfure de carbone, on déterminera complètement l'un d'eux en disant qu'il contient deux phases, que sa température est 0°, et que, pour former un litre de l'une des phases avec les composants donnés, il faut employer 100^g de chloroforme. Alors le complexe sera parfaitement déterminé, c'est-à-dire que la masse de sulfure de carbone qu'il faut ajouter à ces 100^g de chloroforme pour former un litre de la première phase sera déterminée, ainsi que la composition de la seconde phase et la pression du complexe.

271. Au lieu de faire intervenir les quantités c, il sera souvent avantageux de se laisser guider dans le choix des arbitraires, de manière à mettre en évidence la composition centésimale brute de l'une des phases.

Admettons que, pour former 100 parties de cette phase, il faille employer x_1 parties du premier composant, x_2 du deuxième, ..., x_n du $n^{\text{ième}}$. Les nombres $x_1, x_2, \ldots, x_n$ seront les teneurs centésimales de la phase vis-à-vis des différents composants. La teneur x_n est d'ailleurs déterminée si l'on connaît les autres, car

$$x_1 + x_2 + \ldots + x_n = 100.$$

Il est, d'autre part, manifeste que, si l'on connaît la composition centésimale d'une phase, sa pression et sa température, la phase est tout à fait déterminée, en sorte que

$$\begin{aligned} P_1 &= f_1(T, p, x_1, x_2, \ldots, x_{n-1}), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ P_n &= f_n(T, p, x_1, x_2, \ldots, x_{n-1}). \end{aligned}$$

Ces n équations peuvent être résolues par rapport à p, x_1, $x_2, \ldots, x_{n-1}$, et l'on obtient, avec l'équation déjà obtenue (n° 270),

$$p = F(T, P_1, P_2, \ldots),$$

les équations

$$\begin{aligned} x_1 &= k_1(T, P_1, P_2, \ldots), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ x_{n-1} &= k_{n-1}(T, P_1, P_2, \ldots). \end{aligned}$$

On voit ainsi qu'on déterminera complètement le complexe en

choisissant arbitrairement $(n + 2 - \varphi)$ des quantités suivantes : pression, température et teneurs de l'une des phases vis-à-vis des principaux composants. Seulement, le nombre des teneurs choisies arbitrairement ne pourra dépasser $(n - 1)$.

Par exemple, on déterminera complètement un complexe de deux phases formé de chloroforme et de sulfure de carbone en disant que sa température est 0° et que l'une des phases contient 10 pour 100 de chloroforme.

Bref, on conçoit que l'on pourra, sans difficulté, utiliser l'arbitraire dont on reste maître, en fixant des conditions expérimentales simples et clairement définies.

*
* *

CLASSIFICATION DES ENSEMBLES.

272. La règle des phases resta longtemps ignorée des chercheurs et il en fut d'ailleurs ainsi pour tous les résultats auxquels atteignit le génie pénétrant de Willard Gibbs [1]. On doit à Van der Waals, célèbre, comme on sait, pour bien d'autres raisons, d'avoir pressenti l'importance pratique de ces résultats et d'en avoir signalé l'existence au chimiste Roozeboom, qui se trouvait embarrassé par les phénomènes alors singuliers qu'il rencontrait au cours de ses recherches expérimentales sur les « hydrates gazeux » et les sels ammoniacaux. A la lumière des théories de Gibbs, ces phénomènes s'expliquèrent aussitôt: depuis ce moment (1887), Roozeboom et, sous son impulsion, toute une école de chercheurs consacrèrent leur activité à des travaux suggérés par ces théories. Nous signalerons dans la suite de ce Traité les plus importants de ces travaux, mais, dès maintenant, nous devons indiquer certaines conséquences, d'ordre tout à fait général, qu'on peut déduire de la règle des phases.

---

[1] Ces résultats furent publiés (1874-1878) dans un périodique fort peu répandu (*Transact. Connect. Acad.*) en un langage certainement obscur; ces deux circonstances, et aussi peut-être la méfiance naturelle, et souvent justifiée, des expérimentateurs à l'égard des théoriciens expliquent suffisamment l'influence tardive des travaux de Gibbs.

Une des raisons de la grande importance de cette règle des phases tient à la facilité qu'elle apporte dans l'étude systématique et dans le classement des ensembles de complexes que l'on peut étudier.

Donnons le principe de cette classification.

273. Ordre d'un ensemble. — Rappelons d'abord que le nombre des composants indépendants d'un complexe donné est parfois susceptible de plusieurs déterminations (n° 257). Mais, une fois qu'on en a choisi une, l'ensemble des complexes qu'on peut obtenir par voie de continuité à partir du complexe donné se trouve déterminé.

Nous appellerons ORDRE *de cet ensemble le nombre n de composants indépendants qui suffisent à former tous les complexes de l'ensemble.*

Ainsi, dans le cas où existent plusieurs valeurs possibles pour le nombre des composants indépendants d'un complexe donné, l'ordre et la variance de ce complexe sont également susceptibles de plusieurs déterminations [1]. Mais l'ordre et la variance d'un ensemble de complexes sont toujours définis sans ambiguïté. Reprenant les notations précédentes, on peut dire que :

Les trois nombres entiers remarquables V, n, φ *sont bien déterminés pour chaque ensemble.*

L'expérience a prouvé que deux ensembles de même ordre présentent des analogies importantes, ainsi que deux ensembles de même variance. Là est le principe de la classification annoncée : nous rapprocherons les ensembles suivant leur ordre, et suivant leur variance.

Rapprochons tout d'abord les ensembles de même variance.

---

[1] A chacune de ces déterminations correspond un ensemble partant du complexe donné; on voit aisément que, si par exemple deux ensembles peuvent être ainsi définis, l'ensemble d'ordre plus élevé contient tous les complexes de l'autre ensemble et, en plus, une infinité d'autres. Reprenant l'exemple donné dans la note du n° 257, et partant du complexe obtenu par fusion partielle de trichlorure d'iode, nous voyons bien que l'ensemble défini en considérant le chlore et l'iode comme composants indépendants contient l'ensemble défini en considérant le trichlorure seul comme composant indépendant, et de la même façon qu'une surface peut contenir une ligne.

274. La variance ne peut être négative. — Nous avons déjà admis (n° 267) que la variance $V = n + 2 - \varphi$ ne peut être négative, c'est-à-dire que le nombre des phases d'un complexe n'est jamais supérieur à $(n + 2)$. Cette proposition a pu nous paraître probable, mais n'est pas évidente. L'expérience l'a justifiée, ou, plus exactement, ne l'a jamais contredite (1). Ainsi, on n'a jamais découvert dans le cas de $n = 1$ (corps purs) un complexe de quatre phases en équilibre comme il arriverait si, par exemple, deux phases cristallines distinctes, une phase liquide et une phase gazeuse, toutes les quatre formées d'un même corps pur, pouvaient coexister en équilibre.

275. La variance peut être nulle. — Mais le nombre $(n + 2 - \varphi)$ peut être nul. On ne peut alors faire varier arbitrairement aucun des facteurs d'action. L'ensemble se réduit donc au complexe donné, qui est dit *invariant*. Ainsi :

Tout complexe invariant est caractérisé par ce fait que le nombre de ses phases est égal au nombre des facteurs d'action qui interviennent dans l'équilibre (2).

Il y a toujours entre ces facteurs autant d'équations distinctes de condition qu'il y a de phases (n° 267). Nous avons ici $(n + 2)$ facteurs et $(n + 2)$ phases. Les valeurs des facteurs se trouvent donc déterminées, et, du même coup, la composition et toutes les propriétés de chaque phase du complexe sont déterminées. Il pourra bien y avoir plusieurs systèmes de nombres vérifiant les équations de condition, mais les complexes correspondants seront isolés. En d'autres termes, si l'on considère un complexe invariant, et si, pour le modifier un peu, on impose un changement très petit à la pression, ou à la température, ou à l'un des potentiels, il y aura disparition de l'une au moins des phases du complexe.

Si l'on convient de faire correspondre à tout complexe, dans un plan OTp, un point ayant pour coordonnées la température et la

(1) Ne pas oublier que les phases du complexe doivent être en relation chimique (n° 252). Si des phases s'ignorent réciproquement, on pourra naturellement en juxtaposer autant qu'on voudra.

(2) Définition généralisable au cas où interviendraient des facteurs physiques autres que la pression et la température.

pression du complexe, tous les complexes invariants formés avec un système de composants déterminé seront représentés par des points isolés du plan. Ces points sont appelés *points multiples* (Roozeboom).

Précisons par quelques exemples :

1° Soit $n = 1$. Un complexe invariant formé d'un seul composant contiendra trois phases, et sera représenté par un *point triple*. Tel est le cas pour l'eau : la glace, l'eau liquide et la vapeur d'eau coexistent en équilibre à la température 0°,0076 et sous la pression 0,0061, toute variation de la température ou de la pression faisant disparaître une des trois phases; la nature de celle qui disparaît dépend d'ailleurs des quantités primitives de ces trois phases.

2° Soit $n = 2$. Un complexe invariant formé de deux composants contiendra quatre phases, et sera représenté par un *point quadruple*. On obtient facilement de tels complexes avec un sel et de l'eau : il existe une température et une pression pour lesquelles on voit coexister en équilibre des cristaux du sel, des cristaux de glace, de la vapeur, et la solution proprement dite.

Tant que les quatre phases sont présentes, la composition de cette solution demeure absolument fixe, aussi bien que la température et la pression. Si, par exemple, on essaie de la changer en ajoutant un peu d'eau, il se dissout du sel jusqu'à ce que la composition primitive soit retrouvée, ou jusqu'à ce que tous les cristaux de sel aient disparu.

3° Si $n = 3$, le complexe invariant contiendra cinq phases, et sera représenté par un *point quintuple*. Et ainsi de suite, sans qu'il soit actuellement nécessaire d'insister davantage.

276. Repères thermométriques invariables. — Une propriété intéressante des complexes invariants consiste en ceci qu'ils définissent évidemment des *points fixes* pour la thermométrie et, s'il était nécessaire, pour la mesure des pressions. Par exemple, chaque fois qu'on réalisera avec du sulfate de sodium et de l'eau un complexe de quatre phases en équilibre formées respectivement par le sel anhydre, le sel décahydraté, une solution liquide et de la vapeur d'eau, nous sommes assurés qu'on aura retrouvé la température 32°,38, mesurée une fois pour toutes.

277. Monovariance. — Ensembles linéaires. — Supposons maintenant la variance égale à 1, à l'intérieur de l'ensemble considéré, auquel cas tout complexe de l'ensemble est dit *monovariant*. On peut alors choisir arbitrairement, au moins à l'intérieur d'un certain intervalle de valeurs, la pression ou la température, et le complexe est complètement déterminé.

Il serait incorrect de dire que l'ensemble est monovariant, car un ensemble est un tout non susceptible de variations; si l'on trouve trop long de dire : *ensemble où la variance est* 1, on pourra employer l'expression d'*ensemble linéaire* ou d'*ensemble à une dimension*.

On peut aussi bien (n° 271) fixer arbitrairement, à défaut d'un potentiel, la teneur x d'une des phases vis-à-vis de l'un des composants; une fois cette teneur réalisée et le nombre des phases rendu égal à $(n+1)$, la pression, la température et la composition de chaque phase seront déterminées.

Si l'on représente encore les complexes par des points du plan OTp, on voit que l'ensemble des complexes étudiés, complexes que l'on obtiendra tous, par exemple, en faisant varier la pression, est représenté par une courbe qu'on pourra nommer *courbe de pressions* de l'ensemble.

Une telle courbe peut se terminer de deux façons différentes. Il peut arriver, et je me borne à faire allusion à cette éventualité, que, pour une certaine température, deux des phases du complexe deviennent identiques (*point critique*).

Le point correspondant est donc un *point d'arrêt* pour la courbe, car, au delà de cette température, le système qui n'a plus que n phases n'est plus monovariant. Ainsi l'ensemble est limité de ce côté par un complexe de $(\varphi - 1)$ phases.

Il peut arriver, en second lieu, que, pour une certaine température, il apparaisse une phase nouvelle : le complexe devient alors invariant, et le point correspondant est un point multiple. Ainsi l'ensemble est limité de ce côté par un complexe de $(\varphi + 1)$ phases. On voit en même temps que, à partir de chaque point multiple, rayonnent autant de courbes de pressions qu'il y a de phases dans le complexe invariant que représente ce point. Cela justifie l'expression de *point multiple*.

Notons que la terminaison d'une courbe de pressions en un

point multiple ne présente pas le même caractère de nécessité qu'en un point critique. Une nouvelle phase *peut* apparaître au point multiple, mais n'apparaît pas forcément (surfusions, surchauffes, etc.). Si elle est évitée, la courbe peut être prolongée.

Précisons tout ceci par quelques exemples :

1° Soit $n = 1$. Un complexe monovariant formé d'un seul composant contiendra deux phases. Tel est le cas pour de l'eau liquide en équilibre avec sa vapeur; on peut choisir arbitrairement, sans sortir de l'ensemble que forment ces complexes, la température (ou la pression), mais alors la pression (ou la température) se trouve fixée. Abaissant la température, on atteint le complexe invariant déjà cité, représenté par un point triple d'où partent les trois courbes qui représentent les ensembles glace-vapeur, glace-liquide, liquide-vapeur. Élevant la température, on atteint un complexe formé d'une seule phase (point critique).

2° Soit $n = 2$. Un complexe monovariant formé de deux composants contiendra trois phases. On obtient facilement un tel complexe en dissolvant un sel dans l'eau jusqu'à saturation, c'est-à-dire jusqu'à ce que des cristaux de sel coexistent en équilibre avec le liquide et la vapeur qui le surmonte; on peut changer arbitrairement la température sans sortir de l'ensemble linéaire que détermine ce premier complexe, mais alors la pression du complexe qu'on obtient ainsi, de même que la composition de ses différentes phases (de la solution liquide, par exemple), se trouvent déterminées. Bien entendu, on pourrait aussi bien choisir arbitrairement la pression, ou la composition centésimale de la solution. Enfin, quand on abaisse la température, la courbe de tension aboutit au point quadruple représentant le complexe qui contient le sel solide, la glace, la solution et la vapeur, point à partir duquel rayonnent quatre courbes de pression.

On passerait sans difficulté aux cas de $n = 3, 4, 5, \ldots$.

278. Direction de la tangente en un point d'une courbe de pressions. — Quand on donne l'accroissement dT à la température d'un complexe monovariant, la pression subit un accroissement fixé dp. Il y a donc une relation entre dp et dT; nous allons trouver cette relation.

Nous avons vu (n° 238) que toute phase en équilibre vérifie l'équation

$$0 = S\,dT - v\,dp + m_1\,dP_1 + m_2\,dP_2 + \ldots.$$

Ceci rappelé, considérons un complexe monovariant quelconque; donnons à la température un accroissement dT arbitraire ; il en résulte pour la pression et les potentiels des accroissements $dp, dP_1, dP_2, \ldots$ bien déterminés. Écrivons alors l'équation précédente pour chacune des $(n+1)$ phases du complexe. Nous aurons ainsi

$$0 = S'\,dT - v'\,dp + m'_1\,dP_1 + m'_2\,dP_2 + \ldots + m'_n\,dP_n \text{ (1re phase)},$$
$$0 = S''\,dT - v''\,dp + m''_1\,dP_1 + m''_2\,dP_2 + \ldots + m''_n\,dP_n \text{ (2e phase)},$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$

c'est-à-dire $(n+1)$ équations linéaires et homogènes qui doivent être vérifiées par les $(n+1)$ valeurs $dT, dp, dP_1, \ldots$ qu'on vient de définir. Ceci exige, d'après la théorie supposée connue des équations linéaires :

$$\frac{dT}{\begin{vmatrix} v' & m'_1 & m'_2 & \ldots \\ v'' & m''_1 & \ldots & \ldots \\ v''' & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix}} = \frac{dp}{\begin{vmatrix} S' & m'_1 & m'_2 & \ldots \\ S'' & m''_1 & \ldots & \ldots \\ S''' & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix}} = \frac{dP_1}{\begin{vmatrix} S' & v' & m'_2 & \ldots \\ S'' & v'' & \ldots & \ldots \\ S''' & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix}} = \ldots$$

et l'on voit que la première de ces équations est précisément la relation cherchée, qu'on peut écrire :

$$\begin{vmatrix} v' & m'_1 & \ldots & m'_n \\ v'' & m''_1 & \ldots & m''_n \\ v''' & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix} dp = \begin{vmatrix} S' & m'_1 & \ldots & m'_n \\ S'' & m''_1 & \ldots & m''_n \\ S''' & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix} dT.$$

Cette relation générale a été obtenue par Gibbs.

Il est à peine besoin d'observer que les quantités absolues des différentes phases figurent seulement de manière apparente dans cette équation; divisant les deux déterminants par le produit $v'v''v'''\ldots$ et posant $\frac{S'}{v'} = s'$ (entropie spécifique), etc., et de même

$\frac{m'_1}{v'} = c'_1$, etc., on trouve

$$\begin{vmatrix} 1 & c'_1 & \dots & c'_n \\ 1 & c''_1 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} dp = \begin{vmatrix} s' & c'_1 & \dots & c'_n \\ s'' & c''_1 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} dT.$$

Dans le cas simple où $n = 1$, c'est-à-dire dans le cas de complexes formés par deux phases d'un même corps pur, cette relation de Gibbs, écrite sous sa première forme, devient

$$dp(v'm'' - m'v'') = dT(S'm'' - S''m'),$$

m' et m'' étant alors les quantités des deux phases du complexe. Prenons ces masses égales à 1. Il reste

$$dp(v' - v'') = dT(S' - S'');$$

appelant L la *chaleur latente* absorbée et Δv l'accroissement de volume produit quand l'unité de masse de la seconde phase est transformée de manière à prendre les propriétés de la première phase (*changement d'état*), on retrouve la formule classique

$$\frac{dp}{dT} \Delta v = L.$$

279. Divariance. — Ensembles à deux dimensions. — Quand le nombre des phases est égal au nombre des composants, la variance est égale à 2; les complexes de l'ensemble considéré sont *divariants*. On pourra, pour désigner l'ensemble, employer l'expression d'*ensemble à deux dimensions*.

Étant donné un complexe de l'ensemble, on pourra faire varier arbitrairement deux des facteurs qui assurent l'équilibre, par exemple la pression et la température, et obtenir ainsi un autre complexe du même ensemble.

Précisons par quelques exemples. Soit d'abord $n = 1$. Le complexe contient une seule phase. Tel est le cas pour la vapeur d'eau, à laquelle on peut imposer arbitrairement, dans un certain domaine de valeurs, telle température et telle pression qu'on voudra; mais alors toutes les propriétés de la vapeur seront déterminées.

Soit maintenant $n = 2$: le complexe contient deux phases. Tel est le cas pour un mélange liquide d'eau et d'alcool en équilibre avec sa vapeur. Si la pression et la température sont fixées, les

deux phases sont fixées, et, par exemple, on pourra bien changer le rapport de leurs quantités en ajoutant des masses arbitraires d'alcool au complexe, mais on ne changera pas leurs propriétés et leur composition, tant, du moins, que leur nombre ne changera pas, c'est-à-dire tant que l'on restera à l'intérieur de l'ensemble qu'on étudie. On pourra encore, au lieu de fixer la pression et la température, fixer la température et la teneur en alcool de la phase liquide, mais alors la pression et toutes les autres propriétés des deux phases se trouveront déterminées.

Et ainsi de suite.

280. Représentation par une surface d'un ensemble à deux dimensions. — La *représentation géométrique,* moins simple que pour les complexes monovariants, est cependant possible, et de plusieurs manières. Par exemple, ayant élevé une perpendiculaire au plan OTp par le point m de ce plan qui a pour coordonnées la température et la pression du complexe, on prendra sur cette perpendiculaire une longueur mM égale à la teneur x de l'une des phases vis-à-vis de l'un des composants. Quand le complexe varie, le point M décrit une surface dont on peut dire qu'elle représente l'ensemble de complexes étudié.

Cette représentation a l'avantage de faire intervenir seulement des grandeurs facilement accessibles à l'expérience, mais, à un point de vue théorique, il peut être préférable de représenter l'ensemble par la surface qu'on obtient en portant en ordonnées, sur la perpendiculaire en m au plan OTp, le potentiel P de l'un déterminé des composants, potentiel qui a même valeur pour toutes les phases [1]. Nous désignerons par la notation A une surface obtenue de cette manière.

Qu'on choisisse ce mode de représentation ou celui d'abord indiqué, la surface qui représente l'ensemble sera limitée par des *bords*.

Ceci pourra arriver de deux façons : il se pourra que, à mesure qu'on approche d'un bord, deux phases du complexe tendent l'une vers l'autre; en ce cas, le bord sera une *ligne critique*. Mais on

---

[1] Représentation proposée et développée par Riecke (*Zeitschr. phys. Chemie,* t. VI, 1890, p. 268).

atteindra également un bord si m atteint dans le plan OTp une courbe de pressions, en sorte qu'une phase nouvelle apparaisse.

Si m décrit cette courbe de pressions, le point correspondant de la surface décrira une ligne ayant cette courbe pour projection et représentant un ensemble linéaire à $(n+1)$ phases. Cette ligne est une *ligne multiple,* le long de laquelle se coupent $(n+1)$ surfaces obtenues suivant que l'on fait disparaître l'une ou l'autre de ces $(n+1)$ phases.

281. Orientation du plan tangent en un point d'une surface A. — Quand on donne les accroissements arbitraires dT et dp à la température et à la pression d'un complexe divariant, chaque potentiel P subit un accroissement fixé dP. Il y a donc une relation entre dp, dT et dP; nous allons trouver cette relation.

Pour cela, comme dans le cas d'un complexe monovariant, nous écrirons les relations

$$\begin{aligned} 0 &= S'\,dT - v'\,dp + m'_1\,dP_1 + \ldots + m'_n\,dP_n \quad (1^{re}\text{ phase}),\\ 0 &= S''\,dT - v''\,dp + m''_1\,dP_1 + \ldots + m''_n\,dP_n \quad (2^{e}\text{ phase}),\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots; \end{aligned}$$

mais il n'y a que n phases dans le complexe; nous avons donc seulement n équations linéaires et homogènes qui doivent être vérifiées par les $(n+1)$ valeurs dT, dp, dP_1, ..., dP_n. Si, entre ces n équations, nous éliminons dP_2, dP_3, ..., dP_n, nous obtiendrons la relation suivante, qui répond à la question posée :

$$\begin{vmatrix} v' & m'_2 & \ldots & m'_n \\ v'' & m''_2 & \ldots & m''_n \\ v''' & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix} dp = \begin{vmatrix} S' & m'_2 & \ldots & m'_n \\ S'' & m''_2 & \ldots & m''_n \\ S''' & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix} dT + \begin{vmatrix} m'_1 & m'_2 & \ldots & m'_n \\ m''_1 & m''_2 & \ldots & m''_n \\ m'''_1 & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix} dP_1,$$

et donne bien l'orientation du plan tangent à la surface A_1 au point qui représente le complexe étudié.

282. Une singularité remarquable se présente quand l'une des n phases du complexe divariant peut être formée en mêlant des quantités convenables des $(n-1)$ autres phases et plus généralement quand r phases du complexe peuvent être formées avec les $(n-r)$ autres phases, en sorte qu'il existe n nombres α_1, α_2, ...,

α_n vérifiant les n équations linéaires et homogènes

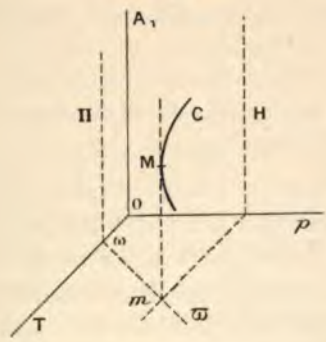
$$\begin{aligned}
&\alpha_1 m'_1 + \alpha_2 m'_2 + \ldots + \alpha_n m'_n = 0,\\
&\alpha_1 m''_1 + \alpha_2 m''_2 + \ldots + \alpha_n m''_n = 0,\\
&\alpha_1 m'''_1 + \ldots\ldots\ldots\ldots + \alpha_n m'''_n = 0,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots;
\end{aligned}$$

ces équations ne peuvent être compatibles que si le déterminant formé avec les coefficients des quantités α est nul. Ce déterminant est précisément le coefficient qui multiplie dP_1 dans l'équation qui lie dp, dT et dP_1. Cette équation prend donc la forme

$$adp = bdT;$$

en d'autres termes, le plan Π, tangent à la surface A_1 au point M qui représente le complexe, devient perpendiculaire au plan OTp. Menons par M un plan H perpendiculaire à l'axe Op; ce plan coupe

Fig. 38.



la surface A_1 suivant une courbe C qui représente, parmi l'ensemble des complexes étudiés, tous ceux qui ont même pression que le complexe M. Cette courbe étant tracée sur la surface A_1 est forcément tangente au plan tangent Π et, en général, ne le traverse pas en M, mais se trouve, au voisinage de ce point, tout entière d'un même côté du plan. On voit dès lors sur la figure que la température du complexe M sera la plus grande, ou la plus petite, de celles de tous les complexes représentés par les points voisins de la courbe. De même, on verra que, à température constante, la pression est maximum ou minimum en M.

En d'autres termes :

Lorsque certaines phases d'un complexe divariant peuvent être obtenues par mélange des autres phases, la température de ce complexe est un maximum ou un minimum pour les complexes de l'ensemble étudié qui ont la même pression que lui; de même, à température constante, la pression de ce complexe est un maximum ou un minimum (Gibbs).

Les réciproques sont vraies; si, par exemple, à pression constante, la température est maximum, on voit sur la figure 38 que la tangente en M à la courbe C doit être verticale et, par suite, aussi le plan tangent en M qui contient cette tangente. Le terme en dP_1 disparaît donc de l'équation qui donne l'orientation de ce plan, ce qui exige

$$\begin{vmatrix} m'_1 & m_2 & \dots & m'_n \\ m''_1 & \dots & \dots & m''_n \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0,$$

en sorte qu'il existe un système de nombres α vérifiant les n équations

$$\alpha_1 m'_1 + \alpha_2 m'_2 + \dots + \alpha_n m'_n = 0,$$
$$\alpha_1 m''_1 + \alpha_2 m''_2 + \dots + \alpha_n m''_n = 0,$$
$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

Cela revient à dire que les phases correspondant aux α positifs peuvent être obtenues par mélange des phases correspondant aux α négatifs. C'est la propriété qu'on voulait retrouver.

Par conséquent, les complexes de l'ensemble étudié étant tous représentés par les points de la surface A_1, ceux de ces complexes qu'on peut séparer en deux complexes partiels de r et $(n-r)$ phases, formables chacun au moyen de l'autre, sont représentés par la courbe qui donne le contour apparent de la surface pour un observateur placé à l'infini dans la direction OA_1. Car ces points peuvent seuls satisfaire aux conditions énoncées de maximum ou minimum.

283. Faux complexes monovariants. — Points indifférents. — Il est intéressant d'observer que ces complexes remarquables simulent à certains égards les propriétés des complexes monovariants. Considérons, pour simplifier le raisonnement, et aussi pour

fixer l'attention sur un cas remarquable, un complexe de deux phases formé de deux composants indépendants, chacune des phases pouvant être formée au moyen de l'autre et, par suite, ayant même composition centésimale. A température fixée, la pression est alors maximum ou minimum; admettons qu'elle est minimum.

Enfermons alors un échantillon du complexe dans un corps de pompe à la température fixée, sous un piston qui maintient l'équilibre. Soulevons lentement le piston, comme pour une distillation isotherme. Nous avons vu qu'alors la pression ne peut pas croître (n° 211). Or, étant déjà minimum, elle ne peut pas décroître; elle reste donc fixe. Puisque T et p restent fixes, le complexe divariant ne peut se modifier quant aux propriétés des phases qui le forment; ces phases resteront donc inaltérées, mais la quantité de la phase plus dense décroît, en même temps que celle de la phase moins dense croît d'une quantité égale.

En d'autres termes, chacune des phases résiste au fractionnement (n° 207) *comme si l'on avait un complexe monovariant formé d'un composant unique*. Si on l'ignorait, on verrait que le complexe n'est pas monovariant en changeant la température ou la pression de l'échantillon étudié : les deux phases cesseraient alors en général d'avoir même composition.

On prévoit l'importance que prendront ces notions dans une théorie de la distillation.

On généralisera sans peine le raisonnement qui précède au cas où r phases du complexe divariant étudié peuvent s'obtenir par mélange des $(n - r)$ autres phases. On verra encore qu'un tel complexe, à température maintenue constante, ou à pression maintenue constante, se comporte comme un complexe monovariant.

L'équilibre d'un tel complexe est indifférent, aussi bien que l'équilibre d'un liquide pur en présence de sa vapeur. C'est pourquoi, suivant une proposition de M. Duhem, nous appellerons *points indifférents* les points qui, dans la représentation géométrique adoptée, figurent ces complexes remarquables. Si l'on représente, comme nous l'avons fait, l'ensemble de complexes étudié par la surface A_1, on verra que tous les points indifférents appartiennent au contour apparent de cette surface (relativement à la direction OP_1).

284. Polyvariance. — Un complexe sera dit *trivariant, tétravariant*, ... si la variance $(n + 2 - \varphi)$ est égale à 3, 4, ... et l'on dira des ensembles correspondants qu'ils sont à *trois dimensions, quatre dimensions,* etc. On doit observer que, pour un complexe trivariant, le nombre des composants ne peut plus se réduire à 1, car cela entraînerait $\varphi = 0$, ce qui n'a pas de sens : un complexe trivariant est formé d'au moins deux composants, de même un complexe tétravariant est formé d'au moins trois composants, et ainsi de suite.

La représentation géométrique d'un ensemble de complexes polyvariants ne paraît pas possible, car l'espace n'a pour nous que trois dimensions. Mais on pourra, par exemple, tracer une surface donnant une section isotherme d'un ensemble de complexes trivariants.

Enfin, ici encore, quand certaines phases du complexe étudié peuvent être formées par mélange des autres phases, le complexe peut se comporter à certains égards comme s'il était monovariant [1].

Si, par exemple, on se trouve atteindre dans une distillation un complexe de deux phases liquide et gazeuse ayant la même composition centésimale, on peut être assuré que, à température maintenue constante, ou à pression maintenue constante, ce complexe se comportera comme un liquide pur en équilibre avec sa vapeur, et qui résiste au fractionnement par distillation.

Comme au point de vue expérimental les systèmes polyvariants sont fort peu connus, je n'entrerai pas dans plus de détails au sujet de leur théorie.

285. Comparaison des ensembles de même ordre. — Au lieu de rapprocher les complexes selon leurs variances, on peut, comme nous l'avons annoncé, prendre l'ordre de ces complexes comme base de leur classification. Mais ce qui ne peut pas être prévu par les théories précédentes, c'est qu'il se révèle alors des analogies très étroites entre les ensembles de complexes qui ont le même ordre, tout au moins lorsqu'il s'agit des ensembles que j'ap-

---

[1] Pour plus de détails sur cette généralisation, *voir* SAUREL, *Sur l'équilibre des systèmes chimiques* (Thèse de Doctorat).

pellerai *réguliers,* c'est-à-dire d'ensembles de complexes dont toutes les phases sont régulières (n° 251).

De façon plus précise, lorsqu'on a étudié l'ensemble des complexes qui peuvent être formés avec n composants indépendants, on se trouve avoir du même coup des renseignements sur l'ensemble des complexes qui peuvent être formés avec n autres composants indépendants, et, par exemple, les modèles géométriques construits pour le premier ensemble représenteront souvent, tout au moins de façon qualitative, les complexes du deuxième ensemble.

Ces analogies sont particulièrement frappantes entre les *ensembles réguliers* du premier ordre. Nous verrons qu'un modèle unique peut représenter tous ces ensembles avec une exactitude comparable à celle des mesures : en ce résultat consiste la *loi des états correspondants*.

Les analogies deviennent moins complètes, tout en restant frappantes, quand l'ordre commun aux deux ensembles de complexes que l'on compare devient plus grand. Il ne paraît pas encore impossible, en dépit des divergences aujourd'hui constatées, qu'une étude approfondie des ensembles de complexes *réguliers* conduise à une généralisation de la loi des états correspondants.

Je dois me borner ici à ces allusions ; on trouvera dans les Livres suivants une exposition des principaux résultats relatifs aux complexes des différents ordres. On comprendra mieux alors comment l'importance actuelle de la règle des phases tient surtout peut-être à ce fait imprévu qu'elle a mis en lumière des analogies essentielles.

FIN.

TABLE DES MATIÈRES.

Pages.
PRÉFACE DU LIVRE DES PRINCIPES VII
INTRODUCTION SUR L'OBJET DE LA CHIMIE PHYSIQUE XVII

LES PRINCIPES.

CHAPITRE I.

La notion de force.

I.

Numéros.
1. Énumération des moyens par lesquels on peut agir sur la matière.. 1

II.

2. En particulier, on peut agir par compression ou extension 2
3. La sensation d'effort et la déformation 2
4. Déformation d'un fil élastique 2
5. La tension d'un fil. — Sa mesure 3
6. La pression dans un fluide. — Sa mesure 4
7. Une première signification du mot *force :* un fil tendu fixé en un point applique une force à ce point 6
8. Considérations de symétrie : la pression est une grandeur scalaire, la tension une grandeur tensorielle, la force une grandeur vectorielle 7
9. Composition des forces 7
10. Conditions d'équilibre d'un système de forces appliquées à un solide par des fils tendus 8
11. Extension de l'idée de force 9
Pression sur une paroi 9
Cas général. — Les forces de contact 10
12. Nouvelle extension de l'idée de force. — Poids d'un corps 11
13. Application : différence des pressions en deux points d'un fluide.... 13
14. Forces de seconde espèce 14
La recherche de ces forces est un problème indéterminé, qui comporte une solution simple 15

III.

STATIQUE.

1° *Pesanteur et Attraction universelle.*

Numéros. Pages.

15. Systèmes chimiquement isolés. Le poids d'un tel système ne varie pas (Lavoisier) 16
16. Loi qui permet de définir la masse 17
17. Conservation de la masse d'un système chimiquement isolé 18
18. Action réciproque de deux masses : attraction universelle (Loi de Newton) 18

2° *Forces électriques.*

19. Corps électrisés 19
20. Définition de la masse électrique 20
21. Conservation de la masse électrique 21
22. Loi de Coulomb 21
23. Une hypothèse sur la constitution de la matière 23

3° *Forces magnétiques.*

24. Pôles et masses magnétiques. — Différence profonde entre les masses magnétiques et les masses électriques 24
25. Représentation géométrique d'un champ de force 25

4° *Forces exercées par la lumière.*

26. Simple allusion aux théories de Maxwell et de Bartoli, et aux expériences de Lebedef 25

IV.

DYNAMIQUE.

27. *Cinématique :* mouvement, vitesse, accélération 26
28. Un entraînement rectiligne et uniforme ne change pas l'accélération. 28

Loi d'inertie (première approximation).

29. Force centrifuge 29
La force centrifuge n'est ni plus, ni moins *réelle* que toute autre force de seconde espèce 29
30. Forces d'inertie 31
Énoncé approché de la loi d'inertie 31
31. Chute des corps. — Deux corps tombent également vite dans le vide. 33
32. L'inertie d'un corps est proportionnelle à sa masse 34
33. Choix d'unités 35
34. Relativement au sol, la loi d'inertie n'est pas rigoureuse 36

Loi d'inertie (deuxième approximation).

Numéros. Pages.
35. Le choix de la Terre comme système de référence est arbitraire.... 36
36. Un système de référence plus remarquable est défini par le centre de la Terre et trois étoiles (axes de Foucault). — Retouche à l'énoncé donné pour la loi d'inertie 37
37. Axes de Galilée 39
38. L'inertie, définie avec de tels axes, serait rigoureusement proportionnelle à la masse 39
39. Système de référence défini par le centre de gravité du système solaire et par trois étoiles (axes de Newton) 40
40. Détermination effective des axes de Newton 42
41. Énoncé rigoureux du *Principe d'inertie* 43
42. Principe d'égalité de l'action et de la réaction 44
Les forces de Maxwell-Bartoli mettent ce principe en défaut 45

V.

L'ÉTHER.

43. Théories de l'action à distance et de l'action du milieu 46
44. Vitesse de propagation de la lumière dans le vide 48
45. Les axes absolus. — Mouvement absolu de la Terre dans l'espace.... 49
46. Autres vitesses de propagation 50
47. L'état actuel de la matière seule ne détermine pas son avenir 50

CHAPITRE II.

Les facteurs d'action.

I.

TENSIONS OU PRESSIONS.

48. Indication des caractères communs aux divers facteurs d'action.... 51
49. La tension, facteur d'action 51
50. La pression, facteur d'action 52
Principe de Pascal 52
51. Variation possible dans la pression quand on traverse la surface de séparation de deux fluides 52
52. L'isolement mécanique 53
53. La pression, considérée comme facteur interne d'action 53

II.

FORCE ÉLECTROMOTRICE.

54. Définition et mesure par l'électromètre 53
55. La force électromotrice, facteur d'action 55
56. Champ électrique et champ magnétique 55

III.

TEMPÉRATURE.

Numéros. Pages.
57. Sensations de chaleur et de froid. — Conductibilité thermique et rayonnement 56
Classement des températures : première approximation 58
58. L'équilibre thermique 59
59. Classement rigoureux des températures (méthode de M. Langevin). 60
60. Graduation des températures. — Convention de continuité 64
61. La température, facteur d'action 65
62. L'isolement thermique 65
63. Thermomètres 66
64. Thermostats 67
65. La température, considérée comme facteur interne d'action 68

IV.

RADIATIONS.

66. Actions de la lumière 68
67. Rayons cathodiques; rayons de Röntgen 68

V.

ACTIONS CHIMIQUES.

68. Rôle de la concentration : simple allusion à l'étude formant l'objet du Chapitre VIII 69

CHAPITRE III.

Le principe d'équivalence et la notion d'énergie.

I.

LA NOTION DE CHANGEMENT.

70. La notion de changement, définie par l'état initial et par l'état final. 71
71. Changements identiques 72
72. Changements inverses 73
73. Changement d'un système matériel donné 73
74. Changement d'une région donnée de l'éther 74

Dépendance réciproque des changements.

75. Les changements subis par des systèmes voisins ne sont généralement pas indépendants 75
76. L'abaissement d'un poids ne peut se produire seul 75
77. Discussion sur la causalité 76
78. Impossibilité du mouvement perpétuel 77

Numéros. Pages.
79. La déformation d'un champ de force est un changement de l'éther.. 77
80. Changement dans la vitesse d'un mobile..... 77
C'est encore un changement de l'éther..... 78
81. Changements d'état..... 78
82. Changements chimiques..... 78

Changements isolables.

83. Changements isolables, par compensation intérieure. — Exemples.. 79
84. Changements isolables, sans compensation intérieure apparente. — Exemples..... 81
Détente de Joule..... 82
85. Un changement isolable n'est pas toujours isolé..... 82
86. Les changements indifférents..... 83

II.

L'ÉQUIVALENCE DES MÉCANISMES.

1° *Machines simples.*

87. Neutralisation de l'abaissement d'un poids par l'élévation d'un poids. — Treuil..... 84
88. Équivalence des mécanismes qui permettent cette neutralisation (Galilée)..... 84
Généralisation possible..... 85

2° *Calorimétrie et Thermochimie.*

89. Neutralisation d'un changement thermique par un autre changement thermique..... 86
Ici encore, le dispositif est indifférent (Black). — La même généralisation est possible..... 87
90. Neutralisation d'un changement chimique par un changement thermique. — Le dispositif est encore indifférent (Hess). — La même généralisation est possible..... 87

3° *Frottements.*

91. Neutralisation de l'abaissement d'un poids par un changement thermique. — Le dispositif est de nouveau indifférent (Joule), et, de nouveau, la même généralisation est possible..... 88
92. Une retouche est pourtant nécessaire..... 90
93. Énoncé général du principe d'équivalence..... 91
94. Corollaire..... 92
95. Autre corollaire..... 93
Les changements isolables et leurs inverses ne sont pas distingués par le principe d'équivalence..... 93

III.

ÉVALUATION NUMÉRIQUE DES CHANGEMENTS.

Numéros. Pages.
97. Convention d'additivité 94
98. Convention de neutralité 94
99. Conséquences. — En particulier, tout changement indifférent est mesuré par le nombre o 95
101. Postulat : tout changement est renversable 97
102. Les conventions d'additivité et de neutralité n'entraînent aucune contradiction 97
104. Mesure des changements définis par l'élévation ou l'abaissement de poids 100
105. Un premier groupe G_p de changements positifs sont neutralisables par l'abaissement d'un poids, et par suite sont mesurables 101
106. Un premier groupe G_n de changements négatifs sont neutralisables par des changements du groupe G_p, et par suite sont mesurables .. 102
107. Tout autre changement peut être neutralisé par une combinaison de ceux déjà classés. — Tout changement est donc mesurable 102
108. Deuxième groupe de changements positifs 103
109. Deuxième groupe de changements négatifs 103
110. Unité de changement. — Calorie, erg, joule 104

IV.

ÉNERGIE D'UN SYSTÈME.

111. Nombre qui mesure un changement effectué en deux étapes 106
112. L'acroissement de l'*énergie interne* d'un système est défini par le nombre qui mesure le changement du système 107
113. Conservation de l'énergie 107
114. Diverses formes de l'énergie 108
116. Énergie potentielle. — Calcul de sa variation, à partir d'un état donné. 109
117. Le résultat de ce calcul est indépendant des axes choisis 111
118. Énergie cinétique 112
119. Critérium d'équilibre de corps soumis à un champ de force 114

CHAPITRE IV.

Rôle des facteurs d'action dans la production des changements.

I.

TRAVAIL ET CHALEUR.

Sans modifier l'histoire d'un système, on peut, à chaque instant, remplacer l'extérieur par :

121. Des fils que tendent des poids 115
122. Des thermostats 116

Numéros. Pages
123. Des dynamos 116
125. *Travail mécanique.* — Définition. — Travail extérieur et travail intérieur 117
126. *Quantité de chaleur* ou *action thermique.* — Définition. — Chaleur cédée et chaleur gagnée 119
127. *Travail électrique.* — Définition. — Travail électrique extérieur et intérieur 119
128. $-U = \mathfrak{T} + W + Q$ 120
129. Les expressions de *travail mécanique, travail électrique* et *quantité de chaleur* ne désignent pas des formes d'énergie 121
130. Travail extérieur total (mécanique ou électrique) 121

II.

SIMPLIFICATION DES SYSTÈMES QUI PEUVENT REMPLACER L'EXTÉRIEUR.

131 à 134. Les systèmes auxiliaires qui permettent de définir le travail extérieur et la chaleur cédée peuvent toujours être réduits à un seul poids et à deux thermostats ..... 122, 123 et 125
135. Tout changement peut être neutralisé par un changement d'un système formé d'un seul poids et d'un seul thermostat 125
136. Cycles. — Machines (définitions) 126

III.

CALCUL DU TRAVAIL EXTÉRIEUR.

137. Différence de potentiel entre deux points d'un champ de force 127
138. Travail obtenu par détente ou compression d'un fluide 128
139. Représentation géométrique de ce travail 129

IV.

LES TRANSFORMATIONS RÉVERSIBLES.

140. Définition de l'équilibre 131
141. Les transformations réversibles (première approximation) 131
142. Objection 133
143. Analyse plus rigoureuse; définition précise (Duhem) 133
144. Le travail et la chaleur fournis sont égaux et de signes contraires pour les deux sens de parcours 135
145. Réversibilité pratique. — Transformations réversibles de seconde classe 136
146. Équilibres réels et équilibres apparents 139
147. De l'existence d'une transformation réversible entre deux états donnés d'un système 139

CHAPITRE V.

Le principe d'évolution.

I.

Numéros. Pages.
148. Énoncé : un système isolé ne prend jamais deux fois le même état.. 141
149. Objection des transformations réversibles 143
150. Addition à l'énoncé..... 144
151. Objection des oscillations périodiques..... 144
152. Correction à l'énoncé : le principe exprime des probabilités très hautes, non des certitudes..... 145

II.

153. Impossibilité d'un mouvement perpétuel de seconde espèce 146

III.

CYCLES MONOTHERMES.

154. Transformations monothermes..... 148
155. Cycles monothermes. — La chaleur cédée le long d'un tel cycle est positive..... 149
156. Cycles monothermes réversibles..... 149
Le long d'un tel cycle, travail et chaleur fournis sont nuls..... 151
157. Travail maximum que peut fournir une transformation monotherme d'extrémités données..... 152
158. Conditions dans lesquelles cette propriété est utilisable..... 153
159. Postulat de l'existence d'une transformation réversible et isotherme entre deux états d'un système pris à la même température..... 154
160. Énergie utilisable..... 154

IV.

CYCLES RÉALISABLES AVEC LE CONCOURS DE DEUX SOURCES DE CHALEUR.

161. Quatre hypothèses possibles quant aux signes des changements Q et q des thermostats..... 155
162. Les deux thermostats ne peuvent avoir été refroidis [$Q < o$, $q < o$].. 156
163. Ils peuvent avoir été échauffés [$Q > o$, $q > o$], mais alors on revient au cas d'un cycle monotherme sans résultat nouveau..... 156
164. On peut avoir $Q > o$ et $q < o$. Alors $Q + q > o$; on ne peut donc réaliser de machine qui fonctionne en échauffant une source chaude et en refroidissant une source froide..... 156
165. On peut enfin avoir $Q < o$ et $q > o$: une machine est alors possible.. 158

Cas des cycles réversibles.

Numéros. Pages.
166. Si une des chaleurs Q et q est notable, l'autre est notable 159
167. Les deux chaleurs Q et q sont de signes contraires 160
168. Le rapport $\frac{Q}{q}$ est fixé par le choix des températures des deux sources. 160
169. Températures absolues 162
170. Pour un cycle réversible, on a $\frac{Q}{T} + \frac{q}{t} = 0$ 163
171. Mais, pour un cycle irréversible, $\frac{Q}{T} + \frac{q}{t} > 0$ 163
172. Machines thermiques; rendement maximum (Carnot) 164
173. Cas de deux températures infiniment voisines. Relation $\psi - U = T\frac{d\psi}{dT}$. 165
174. Comment se justifie cette relation 168
175. Cas où la démonstration est rigoureuse 169

V.

L'ENTROPIE.

176. Inégalité de Clausius dans le cas le plus général 171
177. Cas d'un cycle réversible 173
178. Entropie 173
Sa comparaison avec le volume 175
179. Relation $\psi = U - ST$ 175
180. L'entropie d'un système isolé va en croissant 176
181. Critique de l'énoncé précédent 177
182. Desideratum 178
183. Application à l'univers du principe d'évolution 179

CHAPITRE VI.

Les caractères de l'équilibre stable.

I.

184. Caractères généraux de stabilité 182
185. Équilibres stables vis-à-vis du facteur température 182
186. Équilibres instables vis-à-vis de ce facteur 182
187. Équilibres indifférents vis-à-vis du même facteur 183
188. Sens dans lequel varie l'énergie interne le long d'une suite d'équilibres indifférents 184
189. Généralisation 185
190. Limites de stabilité 186

Numéros. Pages.
191. Équilibres stables, instables et indifférents vis-à-vis du facteur pression 186
192. Un principe de stabilité 188
193. Influence des radiations 189
194. Stabilité vis-à-vis d'une action chimique 189
195. Actions catalytiques 190

II.

RECHERCHE D'UN CRITERIUM DE STABILITÉ.

196. Rôle des liaisons dans la stabilité d'un équilibre 191
197. Certaines fonctions vont en décroissant quand le système évolue à température extérieure constante 192
198. Premier criterium de stabilité : l'énergie utilisable est minimum 194
199. L'énergie utilisable est un potentiel thermodynamique 196
200. Autre criterium de stabilité : potentiel thermodynamique à pression constante 197
201. Criterium pratique de stabilité : règle de Berthelot 198
202. Justification de cette règle aux basses températures 199

CHAPITRE VII.

Corps purs et lois des combinaisons.

I.

204. Ce qu'on entend par *matière homogène* 202
205. Ce qu'on entend par *phase* et par *corps* 203
206. Les systèmes hétérogènes 204

II.

DÉFINITION EXPÉRIMENTALE DES CORPS PURS.

207. L'épreuve du fractionnement 205
208. Corps purs 206
209. Considérations de M. Brillouin 207
210. Fractionnement par effusion 207
211. Distillation et cristallisation fractionnées 208
212. Dissolution fractionnée 209
213. Les limites de fractionnement 210
Schéma général d'un fractionnement 211
214. Une limite de fractionnement n'est pas forcément un corps pur 211
215. Préparation des corps purs 212
216. Domaine de pureté 212

III.

CORPS SIMPLES. — LOIS DE COMBINAISON DES CORPS SIMPLES.

Numéros. Pages.
217. Ce que signifie l'expression *décomposer un corps* 213
Définition des corps simples 214
218. Principe de la conservation des corps simples 215
219. Composés définis. — Loi des proportions définies 216
220. Loi des proportions multiples 217
221. Généralisation de cette loi 218
222. Examen critique de l'énoncé obtenu 219
223. Loi des nombres proportionnels 220
224. Formules chimiques 223
225. Équations de réaction 224
226. Indétermination dans le choix des nombres proportionnels 226

CHAPITRE VIII.

Le potentiel chimique.

I.

UNE SEULE PHASE EST CONSIDÉRÉE.

227. Composants d'une phase 228
228. La phase résultante est supposée déterminée sans ambiguïté 229
229. Composants possibles. — Définition de la solubilité 230
230. Composants indépendants 230
Il peut exister plusieurs systèmes de composants indépendants 231
231. Phase d'énergie dissipée 232
232. Le nombre des composants indépendants d'une phase n'est pas toujours déterminé sans ambiguïté. — En ce cas la variance dépend du choix fait pour ce nombre 233
233. Énergie, entropie, potentiels thermodynamiques d'une phase 234
234. Variables indépendantes dont la connaissance définit l'énergie, l'entropie et les potentiels 235
235. Influences négligées 237
236. L'énergie d'une phase est fonction homogène de l'entropie, du volume et des masses composantes 237
237. Grandeurs mesurées par les dérivées partielles de l'énergie 238
238. Le potentiel chimique 239
239. Autres expressions analytiques du potentiel chimique 241
240. Cette grandeur est indépendante de la quantité de phase que l'on considère 241
241. Pour un composé donné, elle est indépendante du système choisi parmi les systèmes possibles de composants 242

Numéros. Pages.
242. Potentiel d'un composant possible..... 243
243. Définition générale..... 243
244. L'affinité chimique,..... 244
245. Potentiels proportionnels..... 245
246. L'équilibre chimique entre deux groupes de composants..... 245
247. Relation entre les potentiels dans le cas d'équilibre chimique..... 247
248. Masses proportionnelles et potentiels proportionnels vérifient alors une même équation..... 248
249. L'équilibre entre composants qui ne sont pas des corps purs..... 249
250. Constituants probables d'une phase..... 250
251. Phases régulières et irrégulières..... 251

II.

PHASES COEXISTANTES.

252. Phases en relation chimique..... 252
253. Elles sont séparées par des surfaces de discontinuité..... 253
254. Complexes de phases..... 253
255. Composants d'un complexe..... 254
256. Le complexe résultant est supposé déterminé sans ambiguïté..... 255
En particulier, il est supposé résister à l'agitation..... 255
257. Composants indépendants d'un complexe..... 256
258. Énergie, entropie, potentiels thermodynamiques d'un complexe..... 257
259. La pression est uniforme dans le complexe..... 258
260. Chaque potentiel chimique est uniforme dans le complexe..... 259
261. Équilibre chimique vis-à-vis d'un complexe..... 261
262. Le potentiel chimique est un facteur d'action..... 261
263. L'équivalence des phases..... 262
264. Cloisons semi-perméables..... 262
265. La notion de potentiel chimique peut être rendue aussi intuitive que celle de température..... 263

CHAPITRE IX.

La règle des phases.

266. Ensembles de complexes..... 265
267. Remarque préliminaire..... 266
268. Démonstration de la règle des phases..... 266
269 à 271. Comment fixe-t-on, dans la pratique, l'arbitraire dont on reste maître?..... 269

II.

CLASSIFICATION DES ENSEMBLES

Numéros.		Pages.
272.	Historique	271
273.	Ordre d'un ensemble; variance à l'intérieur d'un ensemble	272
274.	La variance ne peut être négative	273
275.	La variance peut être nulle : complexes invariants	273
276.	Les complexes invariants définissent des repères thermométriques	274
277.	Monovariance (ensembles linéaires); courbes de pressions	275
278.	Direction de la tangente en un point d'une telle courbe	276
279.	Divariance (ensembles à deux dimensions)	278
280.	Représentation par une surface d'un ensemble à deux dimensions	279
281.	Orientation du plan tangent en un point de cette surface	280
282.	Cas où l'une des phases peut être formée par mélange des autres	280
283.	Faux complexes monovariants. — Points indifférents	282
284.	Polyvariance	284
285.	Comparaison des ensembles de même ordre. — Ensembles réguliers.	284

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

3215 PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55.

SEP 11 1930